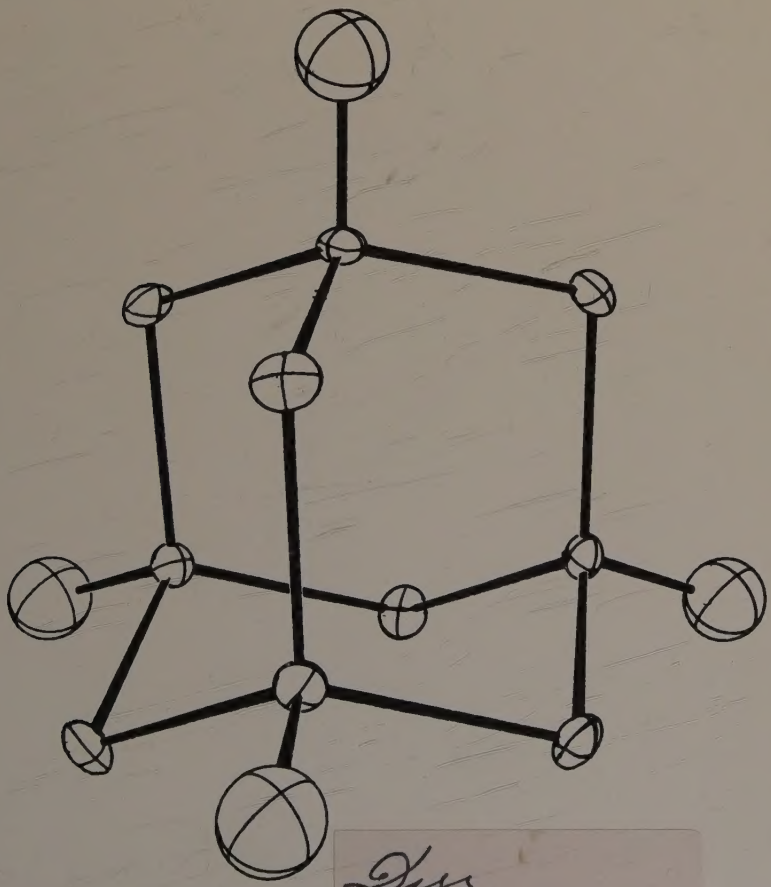
REINER HITZE

Darstellung neuer linearer und cyclischer Silathiane und Silaselane



Verlag Dr. Dieter Winkler

Diss.
Bochum
1983

UNIV.
LEIDEN
BIB.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Hitze, Reiner:

Darstellung neuer linearer und cyclischer
Silathiane und Silaselane /
von Reiner Hitze. – Bochum: Winkler 1984.

ISBN 3-924517-02-9

© Verlag Dr. Dieter Winkler, D-4630 Bochum, 1984

Alle Rechte, insbesondere der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie als solche nicht eigens gekennzeichnet sind.

Printed in Western Germany.

Darstellung neuer linearer und cyclischer Silathiane und Silaselane

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
REINER HITZE
aus Hamburg

Bochum 1983

Referent: *Prof. Dr. mult. A. Haas*
Korreferent: *Prof. Dr. K. Wieghardt*
Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1981 bis November 1983 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, ***Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas****, danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die ständige Unterstützung meiner Arbeit.*

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II danke ich für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung und Aufgabenstellung**	**1**
2	**Theoretischer Teil**	**4**
2.1	Lineare Silathiane und Silaselane	4
2.1.1	Darstellung	4
2.1.2	Reaktionen der Disilachalkogenide	6
2.1.3	Versuche zur Darstellung linearer Silachalkogenide	10
2.1.3.1	Umsetzung von Lithiumsilanthiolat mit Dihalogensilan	10
2.1.3.2	Umsetzung von Disilathian mit Dichlorsilan	11
2.1.3.3	Umsetzung von Disilaselan mit Dichlorsilan	14
2.1.4	Diskussion der Versuchsergebnisse und Folgerungen	15
2.1.4.1	Beschreibung der linearen Silachalkogenide	15
2.1.4.2	Reaktionsablauf	17
2.1.4.3	Mechanistische Überlegungen	19
2.1.4.4	Cyclisierung der 1,3,5-Trisila-2,4-dichalkogenide	20
2.2	Cyclische Silathiane und Silaselane	22
2.2.1	Darstellung cyclischer Silachalkogenide	22
2.2.2	Umsetzungen von Trihalogensilanen mit Metallsulfiden	24
2.2.3	Umsetzungen von Trichlorsilan mit Disilathian	25
2.2.4	Umsetzungen von Trichlorsilan mit Disilaselan	26
2.2.5	Diskussion der Versuchsergebnisse und Folgerungen	26
2.2.5.1	Umsetzungen der Trihalogensilane mit Metallsulfiden	26
2.2.5.2	Umsetzungen von Trichlosilan mit Disilachalkogeniden	27
3	**Spektroskopische Untersuchungen**	**36**
3.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen	30
3.1.1	^{29}Si-NMR-Spektroskopie	30
3.1.1.1	1,3,5-Trisila-2,4-dichalkogenide	32
3.1.1.2	1-Chlordisilachalkogenide	34
3.1.2	^{77}Se-NMR-Spektren der Silaselane	35
3.1.3	^{1}H-NMR-Spektren der Silachalkogenide	36
3.2	Massenspektren	37
3.2.1	Massenspektren der linearen Silachalkogenide	37
3.2.2	Massenspektren der Verbindungen $[(HSi)_4E_6]_n$	37
3.3	Infrarotspektren der Silachalkogenide	38
3.3.1	Infrarotspektren der linearen Silachalkogenide	38
3.3.2	Infrarotspektren der Verbindungen $(HSi)_4E_{6n}$	39

4.	**Präparativer Teil**	**41**
4.1	Ausgangsverbindungen	42
4.2	Reaktion von $LiSSiH_3$ mit H_2SiCl_2	46
4.3	Reaktion von $LiSSiH_3$ mit H_2SiJ_2	46
4.4	Umsetzungen von $(H_3Si)_2S$ mit H_2SiCl_2	46
4.4.1	Darstellung von 1-Chlordisilathian und 1,3,5-Trisila-2,4-dithian	46
4.4.2	Untersuchung des Reaktionsablaufs	49
4.4.3	Thermolyse des 1,3,5-Trisila-2,4-dithians	50
4.5	Umsetzungen von $(H_3Si)_2Se$ mit H_2SiCl_2	50
4.6	Umsetzungen der Trihalogensilane mit Metallsulfiden	52
4.6.1	$HSiCl_3$ und Metallsulfid	52
4.6.2	$HSiBr_3$ und Alkalimetallsulfide (Na_2S, Li_2S)	52
4.6.3	$HSiBr_3$ und HgS	53
4.6.4	$HSiJ_3$ und Na_2S, Li_2S und Ag_2S	53
4.6.5	$HSiJ_3$ und PbS	53
4.6.6	$HSiJ_3$ und HgS	53
4.7	Umsetzungen von $(H_3Si)_2S$ und $HSiCl_3$	54
4.7.1	Reaktion bei 120°C	54
4.7.2	Darstellung des $[(HSi)_4S_6]_n$	54
4.7.3	Reaktion von $(H_3Si)_2S$ mit $AlCl_3$/HCl	56
4.7.4	Umsetzungen von $(H_3Si)_2S$/$HSiCl_3$-Gemischen mit $FeCl_3$ oder Al_2O_3	56
4.8	Darstellung des $[(HSi)_4Se_6]_n$	56

Zusammenfassung **58**

Literaturverzeichnis **60**

Anhang: **Röntgenstrukturanalyse und Darstellung der Molekülstruktur des $(HSi)_4S_6$** **67**

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Silathiane und Silaselane gehören zu den Verbindungen des Siliziums, die allgemein als charakteristische funktionelle Gruppe alternierende Silizium-Chalkogen-Einheiten der Form (≡Si-El-Si≡) mit El = O, S, Se, Te beinhalten. Diese Verbindungen des Siliziums mit den Elementen der VI. Hauptgruppe lassen sich auf Grund ihres chemischen Verhaltens und spezifischer struktureller Merkmale in drei große Gruppen einteilen:

1. die Organo-Siloxane, auch Silikone genannt,
2. die Organo-Silathiane, -Silaselane und -Silatellurane,
3. Die Hydride der Siliziumchalkogenverbindungen.

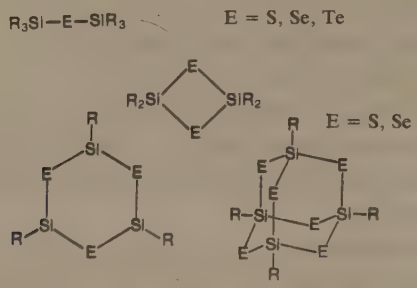
In dieser Einteilung werden die Silikate nicht berücksichtigt, da ihr Aufbau aus tetraedrischen SiO_4-Einheiten keine Chemie am Siliziumatom zuläßt, sondern die unterschiedlichen Silikate nur durch Verknüpfung dieser Tetraeder an den Sauerstoffatomen gebildet werden[1-4].

Die chemischen Eigenschaften und Strukturen der Chalkogenide unterscheiden sich von Gruppe zu Gruppe erheblich auf Grund der unterschiedlichen Stabilität und Bindungsverhältnisse der Silizium-Chalkogenbindungen.

In der 1. Gruppe sind mit den Organo-Siloxanen die chemisch und thermisch stabilsten Vertreter der Siliziumchalkogenide zusammengefaßt. Durch diese Eigenschaften haben sie in Form von Ölen, Pasten und Harzen eine große wirtschaftliche Bedeutung erlangt[5]. Die Stabilität beruht auf dem mit 112 kcal/mol für die Si–O-Einfachbindung[6] vergleichsweise hohen Betrag für eine Bindungsenergie (z.B. Si-Si: 58 kcal/mol[7]; C-O: 85,5 kcal/mol[8]; C-C: 82,6 kcal/mol[8]). Zudem treten die freien p-Orbitale des Sauerstoffs mit den unbesetzten d-Orbitalen des Siliziums in Wechselwirkung und verstärken so die Si–O-Bindung zu einer partiellen Doppelbindung; in der Literatur wird dies als $(d\text{-}p)_\pi$-Rückbindung diskutiert[9-13]. Gleichzeitig wird die Ladungsdichte am Siliziumatom erhöht, so daß eine Spaltung der Si-O- und Si–C-Bindung nur unter drastischen Bedingungen durch Lewis-Säuren[14, 15] oder -Basen[16, 17] möglich ist. Die Siloxane neigen zur Bildung von Polymeren. Die genaue Natur der Produkte hängt von den Darstellungsbedingungen ab. Es lassen sich lineare, cyclische und komplexe, vernetzte Polymere erhalten. Die cyclischen Siloxane können sowohl Ringe von 3-12 R_2Si–O-Einheiten[18] als auch Polycyclen und Käfige mit z.B. adamantananaloger Struktur bilden[1, 19].

Die in der 2. Gruppe zusammengefaßten Verbindungen des Siliziums mit den schwereren Homologen des Sauerstoffs zeigen ein zu den Siloxanen umgekehrtes chemisches Verhalten. In diesen Verbindungen sind die Silizium-Chalkogen-Bindungen sehr labil. So beträgt der Wert für die Si–S-Bindungen 67 kcal/mol[20]. Da in diesen Bindungen keine $(d\text{-}p)_\pi$-Wechselwirkung mehr beobachtet wird[21-23], erzwin-

gen nukleophile[24] und elektrophile[25] Reagenzien sehr leicht eine Bindungsspaltung. Dabei nimmt die Reaktivität der Silizium-Chalkogen-Bindung mit steigender Ordnungszahl zu. Siliziumtellurane zersetzen sich bereits an Glasoberflächen oder durch Lichteinwirkung innerhalb weniger Stunden[26]. Die Labilität der Silizium-Chalkogen-Bindungen war aber kein Hindernis zur Synthese zahlreicher Organo-Silizium-Schwefel-, -Selen- und -Tellurverbindungen[19, 22, 27-32]. Bei Durchsicht der Literatur fällt auf, daß diese Siliziumchalkogenide in nur wenigen linearen und cyclischen Strukturen auftreten, wie die folgende Übersicht zeigt:



Eine Tendenz zur Bildung von Polymeren wird nicht beobachtet. Selbst ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips lassen sich cyclische Verbindungen definierter Ringgröße darstellen. Mit Ausnahme des Trisilthians *Bis(triphenylsilathia)dimethylsilan, $(Ph_3SiS)_2SiMe_2$*[33], sind keine größeren linearen Verbindungen bekannt.

In der 3. Gruppe sind mit den Wasserstoffverbindungen der Siliziumchalkogenide die Substanzen mit der geringsten Stabilität zusammengefaßt. Wie die Arbeit von Altshuller und Rosenblum[34] zeigt, besitzt der Wasserstoff in den Siliziumverbindungen eine negative Partialladung, also schwach hydridischen Charakter. Dies beweist auch die Wasserstoffentwicklung bei der Solvolyse von Silanen und deren Derivaten in protischen Lösungsmitteln[35, 36]. Der elektronenziehende Effekt des Wasserstoffs erhöht die Elektrophilie des Siliziums. Selbst schwache Nukleophile können so am Silizium angreifen und entweder die Siliziumchalkogen- oder die Siliziumwasserstoffbindung spalten. Bisher ist nur wenig Literatur über die Verbindungen der Silane mit den Elementen der VI. Hauptgruppe publiziert. Da die $(d\text{-}p)_\pi$-Wechselwirkung stabilisierend auf die Si–O-Bindung wirkt, konnten vorwiegend Siloxane synthetisiert werden. Ausgehend von Disiloxan wurden in einer kontrollierten Kondensation *Bis(siloxy)silan, $(H_3SiO)_2SiH_2$,* und *Tris(siloxy)silan, $(H_3SiO)_3SiH$,* dargestellt[37]. An cyclischen Siloxanen konnte das *Cyclotetra(siloxan), $(H_2SiO)_4$,* erhalten werden[38]. Größere Ringe wurden zwar beschrieben[39], konnten aber in einer neueren Untersuchung nicht reproduziert werden[40]. Von den Verbindungen der Zusammensetzung $(HSiO_{1.5})_n$, die Käfigstrukturen ausbilden, werden die Verbindungen für n = 8, 10, 12, 14 und 16[41, 42] beschrieben.

Von den restlichen Chalkogeniden wurden das *Disilathian* und das *Disilaselan* bereits 1955 von Emeléus et al.[43] dargestellt, das *Disilatelluran* erst 1967 von Bürger und Götze[26]. Im Jahre 1978 stellten Haas und Vongher mit dem *Cyclo(trisilathian),* $(H_2SiS)_3$, das erste cyclische Silathian dar[44]. 1981 folgte mit der Synthese des *Cyclotri(silaselan)s,* $(H_2SiSe)_3$, die entsprechende Selenverbindung[45].

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es sein, dieses Gebiet der Siliziumchemie durch den Versuch der Synthese neuer linearer und adamantananaloger Silathiane und Silaselane zu erweitern.

2. Theoretischer Teil*

2.1 Lineare Silathiane und Silaselane

2.1.1 Darstellung

Lineare Verbindungen des Siliziums mit Schwefel und Selen in alternierender Reihenfolge können nach unterschiedlichen Methoden dargestellt werden. Einige dieser Methoden eignen sich nur für die Synthese der organischen Silathiane und -selane, während andere Methoden auch für die Bildung der anorganischen Verbindungen geeignet sind. Hier sollen nur kurz die Methoden aufgeführt werden, die zur Darstellung der anorganischen Silathiane und Silaselane führen oder ein möglicher Syntheseweg zu diesen Verbindungen sein könnten. Darstellungen, die nur zu unterschiedlich substituierten Organosilathianen oder -selanen führen, werden nicht berücksichtigt, da dies den gesteckten Rahmen überschreiten würde.

Eine seit langem etablierte Methode ist die Umsetzung von Halogensilanen mit Metallchalkogeniden nach:

$$2\,R_3SiX + M_nE \longrightarrow (R_3Si)_2E + n \cdot MX \qquad (I)$$

R = Wasserstoff, organ. Rest; X = Halogen; M = Li, Na, Ag, Hg

Jodsilane reagieren mit Silbersulfid[27, 43, 46-48] und Quecksilbersulfid[43, 49-52] zu Disilathianen. Brom- und Chlorsilane können hierbei nicht eingesetzt werden, da die gebildeten Metallhalogenide die Silizium-Chalkogenbindung spalten[47]. Setzt man die Chlor- und Bromsilane zur Reaktion ein, so erfordert dies die Anwendung der Natrium- oder Lithiumchalkogenide. In Umsetzungen von Chlorsilanen mit Natriumchalkogenid lassen sich nur die entsprechenden Organodisilachalkogenide darstellen[53-56], während in Umsetzungen von Lithiumchalkogeniden mit Silylbromid auch die anorganischen Disilachalkogenide entstehen[57, 58]. Als gute Methode zur Darstellung von *Disilathian, $(H_3Si)_2S$,* und *Disilaselan, $(H_3Si)_2Se$,* hat sich die Reaktion von Jodsilan mit Quecksilbersulfid bzw. Silberselenid herausgestellt[43].

Ein weiteres bewährtes Verfahren zur Darstellung organisch substituierter Silizium-Schwefelverbindungen ist die Umsetzung von Chlorsilanen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von tertiären Aminen oder Pyridin[59-62]:

$$R_3SiCl + H_2S \xrightarrow[-\,C_5H_5 \cdot HCl]{+\,C_5H_5} R_3Si\text{–}S\text{-}SiR_3 \qquad (II)$$

* Zur Vereinfachung wird im folgenden für Silathiane und/oder Silaselane allgemein der Begriff Silachalkogenide gesetzt. Wenn nicht anders vermerkt, sind darunter immer die unsubstituierten Wasserstoffverbindungen zu verstehen.
Das Symbol E soll für die Elemente Schwefel und/oder Selen stehen.

(Für Selenwasserstoff ist diese Reaktion nicht beschrieben.) Werden die organischen Reste im Chlorsilan durch Wasserstoff ersetzt, läßt sich diese Methode nicht mehr anwenden, da diese Silane mit tertiären Aminen Komplexe bilden[63, 64], die inert gegen Schwefelwasserstoff sind[65].

Dagegen ist die Darstellung von Disilathian und Disilaselan durch Spaltung der Silizium-Stickstoffbindung mit Chalkogenwasserstofffen möglich. Trisilylamin reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Druck bei Raumtemperatur quantitativ zu Disilathian; die gleiche Reaktion mit Selenwasserstoff ergibt Disilaselan[66]:

$$(H_3Si)_3N + 2\ H_2E \longrightarrow (H_3Si)_2E + NH_4^+(ESiH_3)^- \qquad (III)$$

Das als Nebenprodukt auftretende Ammoniumsilanthiol oder -silanselenol reagiert wiederum mit Organosilylhalogeniden zu den Disilachalkogeniden[67]. Ähnliche Reaktionen werden auch für Tris(triorganylsilyl)amine beschrieben[59, 68].

Zur Darstellung des einzigen bisher bekannten Trisilathians verwendeten Brandes und Karankoyunlu[33] Dimethyldichlorsilan und das Diethylammoniumsalz des Triphenylsilanthiols.

$$\begin{matrix} 2\ (Et_3NH_2)^+(SSiPh_3)^- \\ + \\ Me_2SiCl_2 \end{matrix} \longrightarrow (Ph_3SiS)_2SiMe_2 + 2\ (Et_3NH)^+Cl^- \qquad (IV)$$

Da wasserstoffsubstituierte Halogensilane, wie oben berichtet, stabile Addukte mit Aminen bilden[63, 64], bzw. mit diesen reagieren[69], läßt sich diese Methode nicht zur Darstellung des anorganischen *Bis(silathia)silan, $(H_3Si)_2SiH_2$,* verwenden.

Diese Hindernisse treten nicht auf, wenn man das Lithiumsalz des Silanthiols bzw. Silanselenols verwendet. Ebsworth et al.[70] erhielten diese Salze durch Reaktion von Disilaselan bzw. Disilathian mit Methyllithium.

$$(H_3Si)_2E + MeLi \xrightarrow{-78°C/Et_2O} H_3SiMe + LiESiH_3 \qquad (V)$$

Mit diesen Lithiumsalzen führten sie aber keine Reaktionen mit wasserstoffsubstituierten Chlorsilanen, sondern nur mit Trimethyl- und Dimethylchlorsilan durch[71]. Die Reaktion von Lithiumsilanthiol mit Trimethylchlorsilan lieferte 1,1,1-Trimethyldisilathian:

$$LiSSiH_3 + Me_3SiCl \longrightarrow LiCl + Me_3SiSSiH_3 \qquad (VI)$$

Wird das Dimethyldichlorsilan eingestezt, entstehen Tetramethylcyclodisilathian und Disilathian.

$$4\ LiSSiH_3 + 2\ Me_2SiCl_2 \longrightarrow 4LiCl + 2\ (H_3Si)_2S + \quad \text{(VII)}$$

Die Autoren vermuten für die letztere Reaktion als Zwischenstufe das Trisilathian $(H_3Si)_2SiMe_2$, welches sich dann nach

$$(H_3Si)_2SiMe_2 \longrightarrow (H_3Si)_2S + (Me_2SiS)_2 \quad \text{(VII)}$$

in die stabilen Endprodukte umlagert. Hinweise auf diese Zwischenstufe geben das ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches und ein M^+-Peak für diese Verbindung im Massenspektrum. Dieses Ergebnis ließ sich aber in erneuten Versuchen derselben Arbeitsgruppe nicht reproduzieren. Entsprechende Umsetzungen mit dem Lithiumsilanselenolat werden nicht beschrieben.

Einen anderen Weg zur Darstellung von Silathianen und Silaselanen nutzten Drake und Riddle[72], indem sie auf Gemische von Monosilan mit Chalkogenwasserstoffen eine elektrische Entladung einwirken ließen. In diesen Reaktionen entstanden Disilachalkogenide, Silanchalkogenole und höhere Silane.

$$SiH_4 + H_2E \xrightarrow[0°C]{13\ kV} (H_3Si)_2E + H_3SiE + Si_nH_{2n+2} \quad (n = 2, 3, 4) \quad \text{(IX)}$$

Die Bildung der höheren Silane gibt Anlaß zu der Vermutung, daß auch höhere Siliziumchalkogenide als instabile Reaktionszwischenstufen auftreten können. Da jedoch keine chalkogenhaltigen Polymerisationsprodukte bei einem Zerfall dieser Zwischenstufen auftreten, muß diese Vermutung verworfen werden.

Wie dieser Überblick zeigt, besteht nur in den Reaktionen des Lithiumsilanthiolats und -selanselenolats die eventuelle Möglichkeit zur Synthese höherer Wasserstoff-Siliziumchalkogenide. Die übrigen Methoden beschreiben nur andere Wege zur Darstellung der Disilachalkogenide.

2.1.2 Reaktionen der Disilachalkogenide

Die überwältigende Mehrheit der in der Literatur beschriebenen Reaktionen wurden mit den Disilathianen durchgeführt. Über Reaktionen der Disilaselane liegt nur wenig Material vor. Das wenige, das bekannt ist, läßt aber den Schluß zu, daß diese Verbindungen analoge Reaktionen eingehen. Dies ist verständlich, da in der Si–S- und Si-Se-Bindung ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen[35] (siehe S. 1).

Die zu den gesuchten Silathianen und Silaselanen analogen *Bis(siloxy)silan, $(H_3SiO)_2SiH_2$,* und *Tris(siloxy)silan, $(H_3SiO)_3SiH$,* wurden zuerst durch katalytische

Kondensation aus Disiloxan dargestellt[37]. Als Katalysatoren dienten Ammoniak oder Lithiumhydrid in Ether.

$$(H_3Si)_2O \xrightarrow[LiH/Et_2O]{NH_3} (H_3SiO)_nSiH_{4-n} + (H_2SiO)_x + SiH_4 \qquad (X)$$
$n = 2, 3;\ x = \infty$

Das Bis- und Tris(siloxy)silan sind hier nur Zwischenstufen der zu Polysiloxan und Monosilan führenden Kondensation und konnten nicht rein isoliert werden. Die Reindarstellung der Verbindungen gelang, als Van Dyke[73] die Reaktionen des Disiloxan mit Phosphortrihalogeniden untersuchte. Disiloxan erwies sich als inert gegen Phosphortrifluorid und -chlorid, während mit dem Bromid folgende Reaktion abläuft:

$$2\,(H_3Si)_2O + PBr_3 \xrightarrow{20°C} H_3SiBr + (H_3SiO)_2SiH_2 + HPBr_2 \qquad (XI)$$

Primär entsteht unter Abspaltung von Monobromsilan Siloxyphosphordibromid.

$$(H_3Si)_2O + PBr_3 \xrightarrow{-\,H_3SiBr} (H_3SiOPBr_2) \qquad (XIIa)$$

Dieses substituiert im nächsten Reaktionsschritt den Wasserstoff in einem zweiten Disiloxanmolekül durch die Siloxygruppe und bildet so das Bis(siloxy)silan.

$$(H_3SiOPBr_2) \xrightarrow{+\,(H_3Si)_2O} (H_3SiO)_2SiH_2 + HPBr_2 \qquad (XIIb)$$

Auf gleiche Weise verläuft die Reaktion, in der das Tris(siloxy)silan gebildet wird.

Ähnliche Umsetzungen wurden auch mit Disilathian durchgeführt, kamen aber zu anderen Ergebnissen, da sich die Silizium-Schwefel-Bindung in ihrer Stabilität stark von der Silizium-Sauerstoff-Bindung unterscheidet[24, 25, 35, 74].

Mit Ammoniak oder Aminen reagiert Disilathian rasch zu einem polymeren Basenaddukt und Monosilan[75].

$$n\,(H_3Si)_2S + n\,NR_3 \longrightarrow (H_3SiH_2SiS \cdot 0{,}75\,NR_3)_n + n\,SiH_4 \qquad (XIII)$$
R = H, Organyl

Es lassen sich keine niedermolekularen Zwischenprodukte isolieren.

Mit Ausnahme des PF_3 reagieren die Phosphortrihalogenide mit den Disilathianen unter Halogen-Schwefelaustausch zu Halogensilan und verschiedenen Phosphorsulfiden[76, 77].

$$(R_3Si)_2S + PX_3 \longrightarrow R_3SiX + P_xS_y \qquad (XIV)$$
R = H, Organyl; X = Halogen

Das Disilaselan reagiert entsprechend Gleichung (XIV).

Diese Austauschreaktionen finden auch mit anderen Elementhalogeniden, z.B. von Bor, Arsen oder Antimon, statt[79]. Dies stellt eine Möglichkeit dar, in der organischen oder anorganischen Chemie gezielt Thio- und Selenverbindungen zu synthetisieren, die anders nicht oder nur umständlich zu erhalten sind[29, 74, 76, 80].

So stellten Rankin et al.[81] mittels dieser Reaktion die Bis(difluorphosphin)chalkogenide dar.

$$(H_3Si)_2E + 2\ PF_2Br \longrightarrow 2\ H_3SiBr + (PF_2)_2E \qquad \text{(XV)}$$

E = S, Se, Te

Als weiteres Beispiel sei hier die erstmalige Darstellung des Digermathians und -selans durch Umsetzung der entsprechenden Disilylchalkogenide mit Monohalogengermanen genannt[82, 83].

$$(H_3Si)_2E + 2\ H_3GeX \longrightarrow 2\ H_3SiX + (H_3Ge)_2E \qquad \text{(XVI)}$$

E = S, Se, Te; X = Halogen

Da auch Pseudohalogenide Schwefel und Selen am Silizium substituieren[43, 78], läßt sich allgemein für die Reaktionen der Silathiane und -selane feststellen, daß solche Verbindungen bevorzugt gebildet werden, in denen die stärkeren Nukleophile am Silizium und nicht am Heteroatom gebunden sind. In all diesen Fällen wird die Silizium-Schwefel- oder -Selen-Bindung irreversibel gespalten, während Wasserstoff- oder Organogruppen nicht substituiert werden. Die Disilathiane werden im Verlauf dieser Reaktionen im Gegensatz zum Disiloxan vollständig zu den entsprechenden Silylderivaten abgebaut, da die intermediär gebildeten Silanthiolderivate natürlich gleichfalls an der Silizium-Chalkogen-Bindung durch nukleophilen Angriff gespalten werden[74, 80]. Auf Grund dieses Reaktionsverlaufes ist es nicht möglich, analog zu den Siloxanen neue Silathiane oder Silaselane darzustuellen.

Anders ist es, wenn die Chalkogen-Halogen-Substitution nicht zwischen Silizium und Heteroelement, sondern zwischen Siliziumatomen abläuft. Lebedev et al.[84, 85] fanden, daß Hexamethyldisilathian und Chlororganosilane in Gegenwart von tert. Aminen Austauschreaktionen durchführen, die sich mit dem folgenden Schema beschreiben lassen:

$$(4\text{-}n)/2\ (Me_3Si)_2S + R_nSiCl_4 \longrightarrow (R_nSiS_{4\text{-}n/2}) + (4\text{-}n)\ Me_3SiCl \qquad \text{(XVII)}$$

R = Alkyl, Aryl; n = 1-3

Wird das Trimethylchlorsilan durch Destillation entfernt, verläuft die Reaktion quantitativ.

Versuche, lineare Polysilathiane durch die Umsetzung von Hexamethyldisilathian mit Dichlororganosilanen zu erhalten, schlugen fehl. Als Produkte wurden fast ausschließlich die Cyclotri- und Cyclodisilathiane gebildet.

$$(Me_3Si)_2S + R_2SiCl_2 \longrightarrow (R_2SiS)_n + Me_3SiCl \qquad \text{(XVIII)}$$
$n = 2, 3$

Nur für die Reaktion des Hexamethyldisilathians mit Dichlormethylphenylsilan, $MePhSiCl_2$, wird als Zwischenstufe ein lineares Silathian, das *Heptamethyl–3-phenyl-trisila-2,4-dithian, $(Me_3SiS)_2SiMePh$,* angegeben. Die Autoren begründen das Auftreten der Verbindung mit einer Behinderung der Cyclisierung durch die Phenylgruppe im weiteren Reaktionsverlauf[85]. Ist dies richtig, so sollte die Reaktion von Hexamethyldisilathian mit Dichlordiphenylsilan zu einem stabilen *1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3,3-diphenyltrisila-2,4-dithian, $(Me_3SiS)_2SiPh_2$,* führen. ^{29}Si-NMR-Untersuchungen gaben aber keinen Hinweis auf die Existenz dieser Verbindung[86]. Auch bei analog durchgeführten Umsetzungen sind nur cyclische Silathiane nachzuweisen.

Dadurch wird aber nicht generell die Existenz linearer Polysilathiane ausgeschlossen, wie die Untersuchung des reversiblen Gleichgewichts der methylierten Cyclodi- und Cyclotri(silathiane) zeigt.

$$3\ (Me_2SiS)_2 \underset{200°C}{\overset{130°C}{\rightleftharpoons}} 2\ (Me_2SiS)_3 \qquad \text{(XIX)}$$

Moedritzer und Van Wazer konnten für das System $Me_2SiX_2/(Me_2SiS)_n$ (n = 2, 3; X = Halogen, SCH_3, OCH_3) den Nachweis erbringen, daß die Umwandlung der Ringe ineinander durch kettenförmige α,ω-disubstituierte Polysilathiane katalysiert wird[89]. Diese Kettenmoleküle entstehen in Austauschreaktionen der disubstituierten Dimethylsilane mit den Cyclosilathianen bei hoher Temperatur und in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid[96, 97].

$$(Me_2SiS)_n + Me_2SiX_2 \underset{20°C}{\overset{200°C}{\rightleftharpoons}} XMe_2Si\text{-}(SSiMe_2)_y\text{-}SiMe_2X \qquad \text{(XX)}$$
$n = 2,3$

Versuche, diese Zwischenstufen abzufangen und zu isolieren, wurden nicht unternommen, da sich bei Raumtemperatur das Gleichgewicht auf die Seite der cyclischen Verbindungen verschiebt.

Diese Austauschreaktionen zeigen, daß die organosubstituierten Cyclosilathiane stabiler sind als die linearen Verbindungen, welche sich in die ersteren umlagern. Ob sich diese Feststellung auf die unsubstituierten Silathiane und Silaselane übertragen läßt, scheint fraglich. Reaktionen dieser Art wurden bis heute nicht durchgeführt. Das Verhalten des $(H_3SiS)_3$ und $(H_3SiSe)_3$ bei Raumtemperatur, ihr Zerfall in Oligome-

rengemische der Form $(H_2SiS)_n$ bzw. $(H_2SiSe)_n$[44, 45], der für die organosubstituierten Verbindungen nicht beobachtet wird, macht die Grenzen eines Vergleichs deutlich. Daher sollte durch Umsetzungen von Disilathian und Disilaselan mit Dichlorsilan geprüft werden, ob eine Möglichkeit zur Synthese linearer Polysilathiane bzw. Polysilaselane besteht.

2.1.3 Versuche zur Darstellung linearer Silachalkogenide

2.1.3.1 Umsetzung von Lithiumsilanthiolat mit Dihalogensilan

Silanthiol ist eine instabile Verbindung und zersetzt sich nach Gleichung (XXI) bereits bei -130°C in seine Ausgangsverbindungen[88].

$$2\ H_3SiSH \xrightleftharpoons{-130°C} (H_3Si)_2S + H_2S \qquad \text{(XXI)}$$

Von diesem Thiol sind bisher das Ammonium- und das Lithiumsalz bekannt. Das *Ammoniumsilanthiolat, $NH_4^+SSiH_3^-$,* ist gleichfalls instabil[67], besitzt also geringen praktischen Nutzen. Lithiumsilanthiolat ist dagegen über einen längeren Zeitraum stabil. Es bietet sich daher an, mit $LiSSiH_3$ unter Abspaltung von Lithiumhalogenid die H_3SiS-Gruppe in Halogenverbindungen einzuführen. Die wenigen bisher beschriebenen Versuche dieser Art zeigen aber nicht die gewünschten Ergebnisse. Das $LiSSiH_3$ reagiert mit $SnCl_2$, $HgCl_2$, BCl_3, PF_2Br, $SiCl_4$ und $MeSiCl_3$ zu Disilathian und Feststoffen unbekannter Zusammensetzung, die keine Silylgruppe enthalten[71]. Wie unter 2.1.1 beschrieben, entsteht bei der Umsetzung von $LiSSiH_3$ mit Me_2SiCl_2 als Zwischenprodukt wahrscheinlich $(H_3SiS)_2SiMe_2$. Für die Reaktion des Dichlorsilans H_2SiCl_2 kann dann intermediär oder als stabiles Zwischenprodukt *Bis(silathia)silan, $(H_3SiS)_2SiH_2$,* erwartet werden. Die Bedingungen für die Bildung des Bis(silathia)silans sind nach dem vorliegenden Ergebnissen günstiger als für das $(H_3SiS)_2SiMe_2$. Letzteres zerfällt in das Disilathian und Tetramethylcyclodisilathian. Dies bestätigt die Beobachtungen von Moedritzer[85, 89], daß cyclische gegenüber linearen Methylsilathianen im Gleichgewicht bevorzugt gebildet werden und thermodynamisch stabiler sind. Das einzige bekannte cyclische, unsubstituierte Silathian, das *Cyclotri(silathian), $(H_2SiS)_3$,* zeigt dagegen die Tendenz, sich in das Oligomerengemisch der Form $(H_2SiS)_n$[44] umzulagern; die Bildung längerer Ketten erfolgt also bevorzugt.

Zur Durchführung der Umsetzung wurde in Abänderung der in Gleichung (V) beschriebenen Reaktion das Lithiumsalz in Hexan mit Butyllithium dargestellt. Dadurch wird verhindert, daß in einer Nebenreaktion des Disilathians mit Ether Monosilan gebildet wird[91, 92]. Die Ausbeute wird dabei von 80 auf 96% erhöht. Zu dem so erhaltenen Lithiumsilanthiolat wurden Hexan und eine halbäquimolare Menge

Dichlorsilan kondensiert. Bei Erwärmen auf -78°C fiel innerhalb von wenigen Sekunden Lithiumchlorid aus.

$$LiSSiH_3 + H_2SiCl_2 \xrightarrow[\text{Hexan}]{-78°C} (H_3Si)_2S + (H_2SiS)_3 \qquad \text{(XXII)}$$

Als leichtflüchtige Substanzen konnten im Gasphasen-IR-Spektrum Hexan und Disilathian[43] identifiziert werden. Eine verbleibende zähe, schwerflüchtige Flüssigkeit wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum als Cyclotrisilathian[44] mit restlichem Disilathian[93] identifiziert. Eine mit Dijodsilan durchgeführte Reaktion ergab die gleichen Ergebnisse. Hinweise auf andere Verbindungen waren in der Protonenresonanz und in der massenspektroskopischen Analyse nicht zu finden. Entgegen früheren Beobachtungen erwies sich das auf diesem neuen Weg dargestellte Cyclotri(silathian) über mehr als zwei Wochen stabil, wie das erneut aufgenommene ^{1}H-NMR- und Massenspektrum zeigten.

2.1.3.2 Umsetzung von Dsisilathian mit Dichlorsilan

Ziel der Umsetzung von Disilathian mit Dichlorsilan ist die Chlorsubstitution durch die H_3SiS-Gruppe, ohne die Silizium-Wasserstoff-Bindung anzugreifen.

Die von Lebedev beschriebenen Reaktionen des Hexamethylsilathians mit Dichlororganosilanen unter Chlorsubstitution benötigt eine genügend große Menge tert. Amins als Katalysator[84]. Mit Wasserstoff-Chlororganosilanen treten hierbei unerwünschte Nebenreaktionen auf. Das *Methyldichlorsilan, $MeHSiCl_2$,* reagiert mit $(Me_3Si)_2S$ nicht zum 1,3-Dimethylcyclo-1,3-disila-2,4-dithian, $(MeHSiS)_2$, sondern zum adamantananalogen *1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1.3.5.7-tetrasiladecan, [Tetra(methylsilizium)hexasulfid]*[86].

$$(Me_3Si)_2S + MeHSiCl_2 \xrightarrow{\text{tert. Amin}} (MeSi)_4S_6 \qquad \text{(XXIII)}$$

Das Amin katalysiert neben der Chlor- auch die Wasserstoffsubstitution. Dies entspricht früheren Beobachtungen von basenkatalysierten Wasserstoffeliminierungen in Silanen [37, 69, 75, 95]. Katalytische Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt auch Aluminiumhalogenid in Austauschreaktionen unterschiedlich substituierter Methylsilane mit Methylcyclosilathianen[89, 97, 98] und Methylmercaptosilanen $(MeS)_nSiMe_{4-n}$ (n =1-4) [99-101]. Bei Reaktionen von wasserstoffhaltigen Silanen in Gegenwart von Aluminiumhalogenid tritt aber Halogen-Wasserstoff-Austausch auf[102, 102], welcher die geplanten Umsetzungen stören würde. Daher wurden die Reaktionen ohne Katalysator mit reinem Disilathian und Dichlorsilan in einem molaren Verhältnis von 2:1 durchgeführt. Zur Umsetzung wurden beide Verbindungen in eine Glasbombe mit Teflonhahn kondensiert, da die verwendeten Edukte und

erwarteten Produkte an Luft selbstentzündlich und teilweise leichtflüchtig sind. Die Reaktionszeit betrug je nach Temperatur und Zusammensetzung des Ausgangsgemisches zwischen 6 und 35 Tagen. Die Reaktionen wurden beendet, wenn im IR-Spektrum der Gasphase über dem Reaktionsgemisch das reine Monochlorsilan ohne Dichlorsilanspuren registriert wurde. IR- und NMR-spektroskopisch kontrollierte Vorversuche hatten gezeigt, daß in diesem Fall zwischen 80 und 90% des eingesetzten Dichlorsilans verbraucht waren. Die Aufarbeitung erfolgte durch fraktionierte Kondensation.

In der Reaktion von Disilathian mit Dichlorsilan konnten als bereits bekannte Verbindungen H_3SiCl[102] und $(H_2SiS)_3$,[44] identifiziert werden. *Neu dargestellt wurden auf diesem Weg das* ***1-Chlordisilathian (1)*** *und das* ***1,3,5-Trisila-2,4-dithian (2) [Bis(silathia)silan]***.

$$H_2SiCl_2 + (H_3Si)_2S \longrightarrow \underset{\textbf{1}}{H_2ClSiSSiH_3} + \underset{\textbf{2}}{(H_3SiS)_2SiH_2} + H_3SiCl + (H_2SiS)_3 \qquad \text{(XXIV)}$$

Beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. 1-Chlordisilathian ließ sich auch nach wiederholter Umkondensation nur im Gemisch mit Disilathian erhalten und zersetzt sich oberhalb von -20°C. Bis(silathia)silan ist weniger zersetzlich, wurde aber nie frei von geringen Mengen Cyclotri(silathian) und polymeren Silathianen erhalten. Die Charakterisierung der bisher unbekannten Silathiane erfolgte durch die NMR-, IR- und Massenspektroskopie.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches variierte je nach gewählter Reaktionstemperatur und -zeit. Wurde die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt, so erhielt man nach 10 Tagen ***1*** als Hauptprodukt und geringe Mengen von ***2*** und $(H_2SiS)_3$, während nach 35 Tagen ***2*** und $(H_2SiS)_3$ die Hauptprodukte bildeten. Neben nicht kondensierbaren Polymerisationsprodukten konnte dann ***1*** nur in geringen Mengen erhalten werden. Bei 60°C erhielt man bereits nach 6 Tagen ein Gemisch von ***2*** und $(H_2SiS)_3$ im Verhältnis von 1:1. ***1*** war wiederum nur in Spuren neben Polymerisationsprodukten vorhanden. Nach 15 Tagen bei 60°C hatte sich der Anteil von Cyclotri(silathian) gegenüber ***2*** deutlich erhöht. Gleichzeitig stieg die Menge an Polymerisationsprodukten deutlich an.

Reaktionen des Disilathians mit Dichlorsilan im abgeschmolzenen NMR-Probenrohr ohne Abkondensation des Monochlorsilans und überschüssigem Disilathian zeigten, daß zuerst ***1*** und anschließend ***2*** gebildet wurde (Abb. 1).

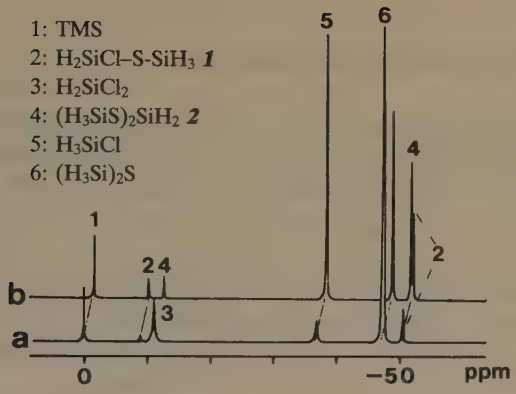


Abbildung 1: ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{29}Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches $(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$

a) nach drei Tagen
b) nach zehn Tagen

Die Zusammensetzung des Produktgemisches ist unter diesen Bedingungen abhängig von der jeweiligen Konzentration der Ausgangsverbindungen. Die in Abb. 2 gezeigten ^{29}Si-NMR-Spektren des Produktgemisches nach Einstellung des Gleichgewichts verdeutlichen dies. Sie zeigen, daß eine hohe Konzentration von H_2SiCl_2 zur bevorzugten Bildung von ***1*** führt, während ein großer Überschuß an Disilathian zu einem größeren Produktanteil an ***2*** führt.

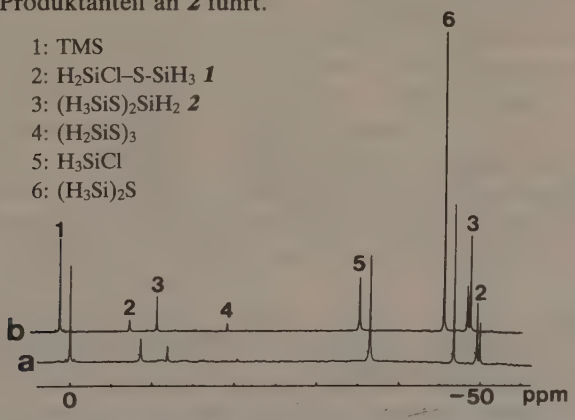


Abbildung 2: ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{29}Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches $(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$ nach 35 Tagen

a) Molverhältnis $(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$ = 1:1
b) Molverhältnis $(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$ = 3:1

2.1.3.3 Umsetzung von Disilaselan mit Dichlorsilan

Die Reaktionen wurden wie unter 2.1.3.2 beschrieben durchgeführt. In der Reaktion des Disilaselans mit Dichlorsilan entstanden das ***1-Chlordisilaselan (3)***, das ***1,3,5-Trisila-2,4-selan (4)***, polymere Silaselane und das bereits bekannte Cyclotri(silaselan).

$$(H_3Si)_2Se + H_2SiCl_2 \longrightarrow \underset{\textbf{3}}{H_3SiSeSiH_2Cl} + \underset{\textbf{4}}{(H_3SiSe)_2SiH_2}\ (XXV) + H_3SiCl + (H_2SiSe)_3 + H_xSi_ySe_z$$

Versuche, die einzelnen Substanzen zu isolieren, schlugen auf Grund ihrer Labilität bzw. gleicher physikalischer Eigenschaften fehl. Das 1-Chlordisilaselan ist des einzige in dieser Reaktion gebildete flüchtige Silaselan. Es ist erheblich instabiler als das Schwefelanalogon und zersetzt sich während der Umkondensation zum größten Teil. Das Bis(silasela)silan ***4***, das Cyclotri(silaselan) und die polymeren Silaselane sind thermisch instabile Feststoffe und auch im Hochvakuum unzersetzt nicht zu sublimieren. In organischen Lösungsmitteln zeigen die Verbindungen ähnliches Lösungsverhalten. Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte daher im Gemisch

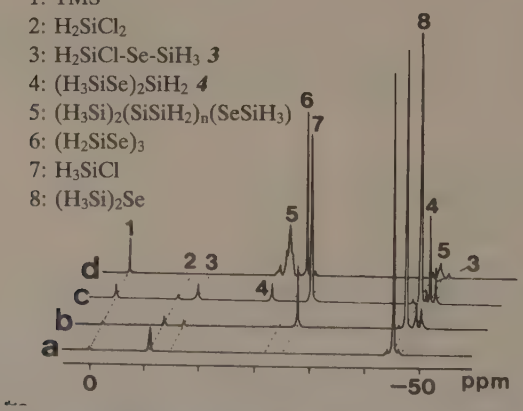


Abbildung 3: ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{29}Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches $(H_3Si)_2Se/H_2SiCl_2$

a) nach 1 Stunde
b) nach 7 Tagen
c) nach 28 Tagen
d) nach Aufarbeitung

durch ^{1}H-, ^{29}Si- und ^{77}Se-NMR-Spektroskopie sowie durch die Massen- und IR-Spektroskopie.

Die NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigt nach 28 Tagen die Einstellung eines stationären Gleichgewichts. Im Gleichgewichtszustand im geschlossenen Probenrohr sind neben H_3SiCl und $(H_3Si)_2Se$ die Verbindungen ***3*** und ***4*** als Hauptprodukte vertreten. Das Cyclotri(silaselan) wird nur in geringen Mengen gebildet. Werden aus diesem Gemisch H_3SiCl und $(H_3Si)_2Se$ entfernt, so zeigt das ^{29}Si-NMR-Spektrum Cyclotri(silaselan) neben polymeren Silaselanen der Form $(H_3Si)(SeSiH_2)_n(SeSiH_3)$ als Reaktionsprodukte. Für $n = 2$ konnte ein M^+-Signal im Massenspektrum erhalten werden.

Der Einfluß der Reaktionsführung auf die mengenmäßige Zusammensetzung des Produktgemisches kann aus den Daten der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich das gleiche Bild wie für die Silizium-Schwefel-Verbindungen. Höhere Reaktionstemperaturen oder längere Reaktionsdauer begünstigten die Bildung des $(H_3SiSe)_2SiH_2$ bzw. des $(H_2SiSe)_3$. Ein erhöhter Anteil an Dichlorsilan im Ausgangsgemisch erhöht die Konzentration des 1-Chlordisilaselans. Entsprechend verhält es sich für das Disilaselan und Bis(silasela)silan.

2.1.4 Diskussion der Versuchsergebnisse und Folgerungen

2.1.4.1 Beschreibung der linearen Silachalkogenide

Wie unter 2.1.3 gezeigt, konnten durch Reaktion von Disilachalkogeniden mit Dichlorsilan bisher nicht bekannte Silachalkogenide erhalten werden. *1-Chlordisilathian **1** und 1-Chlordisilaselan **3*** sind die ersten Vertreter der partiell halogensubstituierten Disilachalkogenide. Beide Verbindungen bilden mit dem jeweiligen unsubstituierten Disilachalkogenid ein azeotropes Gemisch und lassen sich daher mittels fraktionierter Kondensation nicht rein isolieren. Eine Trennung des Gemisches im präparativen Maßstab ist auf Grund der Instabilität der Verbindungen nicht möglich. ***1*** und ***3*** zersetzen sich bereits unterhalb von -20°C unter Abgabe von H_3SiCl. Verbindung ***1*** zeigt hierbei folgende Reaktion:

$$H_2SiCl\text{–}S\text{-}SiH_3 + (H_3Si)_2S \longrightarrow H_3SiCl + (H_3SiS)_2SiH_2 \qquad \text{(XXVI)}$$

Da ***3*** bereits bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die analoge Zerfallsreaktion zeigt, konnte es nur in Spuren isoliert werden.

1,3,5-Trisila-2,4-dithian *2* bzw. 1,3,5-Trisila-2,4-disilaselan ***4*** sind Folgeprodukte

dieser Zersetzung. Wie die ^{29}Si-NMR-Spektren gezeigt haben, werden ***2*** und ***4*** bereits im Reaktionsgemisch gebildet. Sie sind also nicht nur Folge der Aufarbeitungsmethodik, sondern stehen mit dem jeweiligen Chlordisilachalkogenid im Gleichgewicht. Obwohl ***2*** als Reinsubstanz zu isolieren war, war es bereits nach kurzer Zeit bei 20°C durch Cyclotri(silathian) verunreinigt, was eine Zersetzung von ***2*** zu letzterer Verbindung anzeigt. In Lösung ist die Substanz dagegen über Wochen stabil.

Aus den in 2.1.3 angegebenen Gründen ließ sich ***4*** nicht als Reinsubstanz isolieren. Daher konnte das Verhalten nur im Gemisch untersucht werden. Hierbei zeigt ***4*** eine ähnliche, aber deutlicher ausgeprägte Zersetzungsreaktion wie ***2***. Abpumpen des $(H_3Si)_2Se$ bei Raumtemperatur führt zur Zersetzung des $(H_3SiSe)_2SiH_2$ in $(H_2SiSe)_3$ und polymere Silaselane.

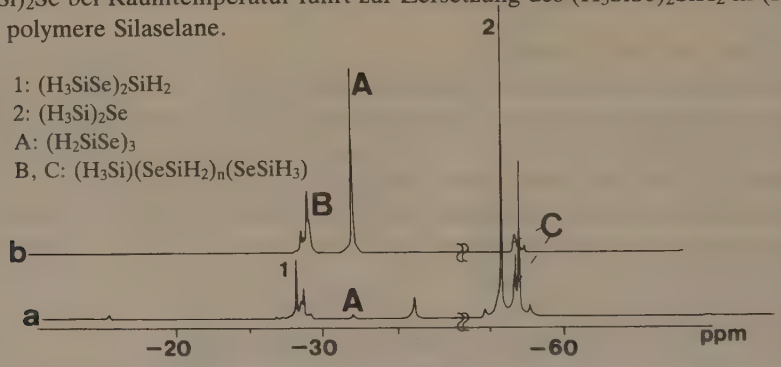


Abbildung 4: ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{29}Si-NMR-Spektrum des Silaselangemisches

a) vor Abpumpen des $(H_3Si)_2Se$
b) nach 2 Tagen

Abbildung 4 zeigt das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Gemisches unter a) *vor* und unter b) *nach* zweitägigem Pumpen. In a) ist das Signal für $(H_2SiSe)_3$, mit *A* gekennzeichnet, relativ schwach, während in b) $(H_2SiSe)_3$ das Hauptprodukt bildet. Unter *B* und *C* sind die Signale für Verbindungen der Form $(H_3Si)(SeSiH_2)_n(SeSiH_3)$ zusammengefaßt. *B* und *C* liegen in Bereichen, die charakteristisch für die H_2SiSe-[45] und die H_3SiSe-Funktion[104] sind. Die breite Form der Signale wird durch die für verschiedene Werte von *n* nur geringfügig differierenden Resonanzfrequenzen verursacht, so daß Signale für definierte Werte von *n* nicht zu unterscheiden sind. Quantitativ läßt sich aus der Fläche von *B* und *C* abschätzen, daß die in längeren Ketten häufiger vorkommende H_2SiSe-Gruppe dominiert. Von diesen höheren homologen Verbindungen des 1,3,5-Trisila-2,4-diselans wurde für n = 2 durch sukzessives Verdampfen im Massenspektrometer das zugehörige M^+-Signale von *$H_3SiSeSiH_2SeSiH_2SeSiH_3$* erhalten. Ähnliche Experimete für die polymeren Silathiane sind durch die geringe Dampfdruckdifferenz der Homologen nicht möglich.

2.1.4.2 Reaktionsablauf

Aus den Reaktionen zu den neu dargestellten Verbindungen, ihrem chemischen Verhalten und den im Rahmen dieser Reaktionen auftretenden Substanzen ergibt sich ein System miteinander im Gleichgewicht stehender Reaktionsschritte:

Im *ersten* Reaktionsschritt entstehen das chlorierte Disilachalkogenid und H_3SiCl:

$$1)\quad H_2SiCl_2 + (H_3Si)_2E \longrightarrow H_3SiESiH_2Cl + H_3SiCl \qquad \text{(XXVII)}$$

Im *zweiten* Schritt folgt die Reaktion des 1-Chlordisilachalkogenids mit $(H_3Si)_2E$ zum Bis(silachalkogen)silan und wiederum H_3SiCl:

$$2)\quad H_3SiESiH_2Cl + (H_3Si)_2E \longrightarrow (H_3SiE)_2SiH_2 + H_3SiCl \qquad \text{(XXVIII)}$$

Die spektroskopische Kontrolle der Reaktion (Abb. 1) ergibt eine Kopplung beider Schritte über die H_3SiCl-Konzentration. Wenn bereits im ersten Schritt durch einen Überschuß an H_2SiCl_2 viel H_3SiCl gebildet wird, so kann im zweiten Schritt nur noch sehr wenig H_3SiCl entstehen, das Gleichgewicht verlagert sich zur linken Reaktionsseite, weniger Bis(silachalkogen)silan entsteht. Umgekehrt verhält es sich für einen Überschuß an Disilachalkogen. Dann wird im zweiten Reaktionsschritt die Bildung von H_3SiCl und $(H_3SiE)_2SiH_2$ begünstigt. Der Zerfall der Disilachalkogenide im H_3SiCl-freien System bereits weit unterhalb der Reaktionstemperatur und die Einstellung des stationären Gleichgewichts trotz vorhandenem H_2SiCl_2 beweisen die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der H_3SiCl-Konzentration.

In einem *dritten* Reaktionsschritt stehen die Bis(silachalkogen)silane und die Cyclo(trisilachalkogenide) miteinander im Gleichgewicht:

$$3)\quad 3\,(H_3SiE)_2SiH_2 \longrightarrow (H_2SiE)_3 + 3\,(H_3Si)_2E \qquad \text{(XXVIII)}$$

Wie Abbildung 5 zeigt, sind die cyclischen Verbindungen in Gegenwart von Disilachalkogeniden nur in geringen Mengen vorhanden. Wird im Rahmen der Aufarbeitung das Disilachalkogenid entfernt, verlagert sich das Gleichgewicht zugunsten der cyclischen Produkte.

Die Reaktion von Disilachalkogeniden mit Dichlorsilan kann also durch folgenden Satz von Reaktionsgleichungen beschrieben werden:

1) $H_2SiCl_2 + (H_3Si)_2E \longrightarrow H_3SiESiH_2Cl + H_3SiCl$ (XXVII)

2) $H_3SiESiH_2Cl + (H_3Si)_2E \longrightarrow (H_3SiE)_2SiH_2 + H_3SiCl$ (XXVIII)

3) $3\,(H_3SiE)_2SiH_2 \longrightarrow (H_2SiE)_3 + 3\,(H_3Si)_2E$ (XXVIII)

Diese Reaktionen führen letztlich zum Cyclotri(silachalkogenid). Bereits in der Umsetzung von Lithiumsilanthiolat mit Dichlorsilan wurde das Cyclotri(silathian) auf neuem Wege dargestellt. Die mit diesen neuen Methoden dargestellten cyclischen Silachalkogenide zeigen eine Stabilität, die früheren Berichten über ihren leichten Zerfall in Oligomerengemische der Form $(H_2SiE)_n$ widerspricht. Die bisherige Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Quecksilberchalkogenid mit Dijodsilan. Das hierbei anfallende Quecksilberjodid wird als Verunreinigung mitgeschleppt und kann so die Zersetzung der Cyclen in Oligomerengemische katalysieren. Derartige Zersetzungsreaktionen in polymere, nicht definierte Verbindungen werden an den Disilachalkogeniden von Schwefel und Selen in Gegenwart von HgJ_2 aber in geringerem Umfang beobachtet[43].

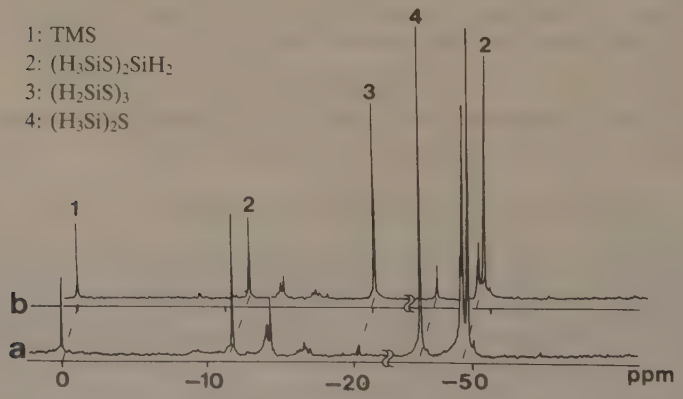


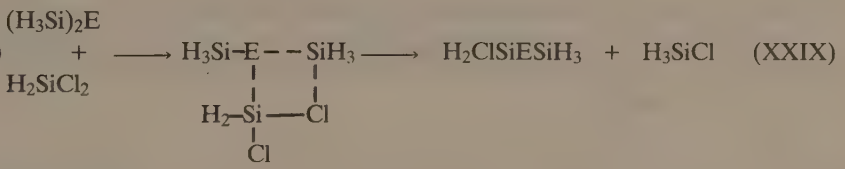
Abbildung 5: ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{29}Si-NMR-Spektrum des Silathiangemisches

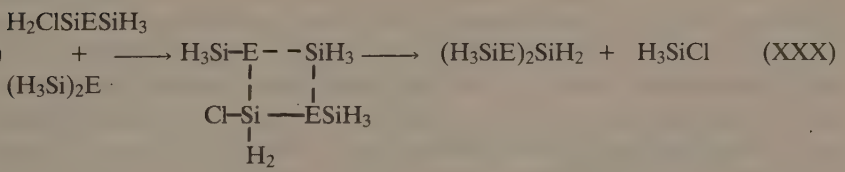
a) mit $(H_3Si)_2S$

b) nach Entfernen von $(H_3Si)_2S$

2.1.4.3 Mechanistische Überlegungen

Die in den Gleichungen XXVI und XXVII beschriebenen Reaktionen laufen nach einem nukleophilen Substitutionsmechanismus an der Silyl-Gruppe der Disilachalkogenide ab. Die nukleophile Substitution ist der einzig mögliche Reaktionsmechanismus, da das nur schwach elektronegative Silizium in beliebigen heterolytischen Prozessen ausschließlich als Lewis-Säure-Komponente auftritt[105, 106]. Die Substitution kann nur an der Silyl-Gruppe mit Chlor als nukleophilem Agens erfolgen, da Schwefel und Selen in den Disilachalkogeniden nur geringe Donoreigenschaften besitzen[107-109] und die Akzeptoreigenschaften des Dichlorsilans durch $(d\text{-}p)_\pi$-Wechselwirkungen zwischen Silizium und Chlor schwächer sind als in der Silyl-Gruppe[110]. Für die Reaktion ist ein bimolekularer Mechanismus nach dem Prinzip der S_N2-Substitution zu erwarten, da die Siliziumchemie nur pentavalente Übergangszustände kennt[111]. Diese Voraussetzungen ergeben für die Reaktionen XXVI und XXVII, daß eine anfängliche Koordination des Chlors an die Silyl-Gruppe zu einem Vier-Zentren-Reaktionsmechanismus mit einer schwachen Silizium-Chalkogen-Adduktbildung führt, die die Bildung des H_3SiCl ermöglicht.





Vier-Zentren-Mechanismen dieser Art, als S_F2-Mechanismus klassifiziert, werden für die meisten Austauschreaktionen des Siliziums vorgeschlagen[112, 113]. Die Kondensationsreaktionen in den Verbindungen der Silylgruppe mit den Elementen der V. Hauptgruppe[114-116], in denen diese Elemente nur schwache Donoreigenschaften besitzen[117-119], und die Disproportionierung der Halogensilane[120] verlaufen über den gleichen Reaktionsmechanismus. Die durch die Geometrie des Übergangszustandes geforderte intermolekulare Silizium-Chalkogen-Wechselwirkung wird in der Untersuchung der Kristallstrukturen der Disilachalkogenide von Ebsworth und Barrow[121] bestätigt.

2.1.4.4 Cyclisierung der 1,3,5-Trisila-2,4-dichalkogenide

Die im Reaktionsschritt 3) (Gl. XXVIII) gefundene Cyclisierung der Bis(silachalkogen)silane wurde eingehender untersucht, da eine gleichzeitige Reaktion von drei Molekülen unter Cyclisierung nicht wahrscheinlich ist. Dies erfolgte am 1,3,5-Trisila-2,4-dithian bei 60°C, da die Reaktion bei Raumtemperatur im geschlossenen System nur sehr langsam abläuft. Abbildung 6 zeigt die ^{1}H-rauschentkoppelten ^{29}Si-NMR-Spektren in Thermolyseintervallen von 36 Stunden.

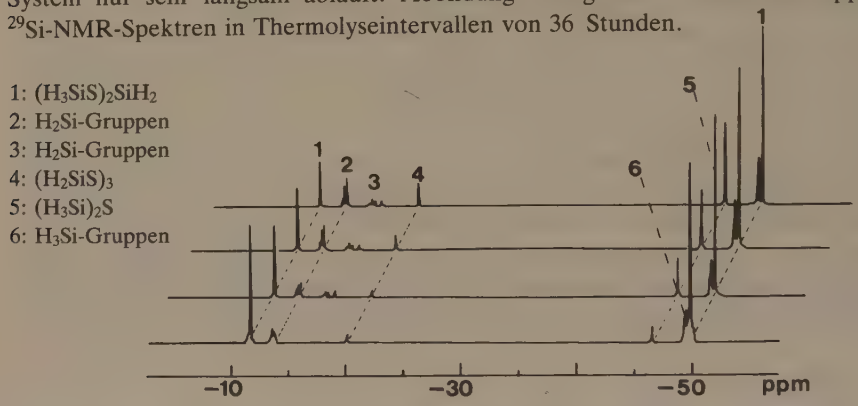


Abbildung 6: ^{1}H-Breitbandentkoppeltes ^{29}Si-NMR-Spektrum des 1,3,5-Trisila-2,4-dithian

Die Zunahme der $(H_3Si)_2S$-Konzentration wird begleitet von einer schwachen Erhöhung der $(H_2SiS)_3$-Konzentration. Gleichzeitig verstärkt sich die Intensität der Liniengruppen 2 und 3 mit einer nur geringen Änderung für die H_3SiS-Signale von 6. Die Liniengruppen 2 und 3 sind im nichtentkoppelten Spektrum zu Tripletts von Multipletts aufgespalten. Die Analyse der Multiplettstruktur wird durch wechselseitige Überlagerung, bedingt durch die geringe Differenz der Resonanzfrequenzen, verhindert. Die Triplettstruktur zeigt aber an, daß es sich um unterschiedliche H_2SiS-Gruppen handelt. Sie entstehen durch den Zerfall des $(H_3SiS)_2SiH_2$. Die Signale der H_3SiS-Gruppen, mit 6 gekennzeichnet, sind Quartetts von überlagerten Multipletts, die Siliziumatome besitzen in dieser Gruppierung eine sehr ähnliche chemische Umgebung. Daraus ergibt sich, daß die H_2SiS-Gruppen die mittleren Glieder und die H_3SiS-gruppen die Endglieder größerer Silathiane sind. Die unterschiedlichen Konzentrationsänderungen der H_2SiS-Gruppen und des $(H_3Si)_2S$ einerseits und des $(H_2SiS)_3$ und der H_3SiS-Gruppen andererseits können durch folgende Reaktionsfolge erklärt werden:

$$(H_3SiS)_2SiH_2 \longrightarrow H_3Si(SSiH_2)_n(SSiH_3) + (H_3Si)_2S$$
$$\longrightarrow H_3Si(SSiH_2)_m(SSiH_3) + (H_3Si)_2S$$
$$\longrightarrow (H_2SiS)_3 + (H_3Si)_2S \quad (m > n) \qquad \text{(XXXI)}$$

Die in diesem Reaktionsweg beschriebene Vergrößerung der Kettenlänge unter Disilathianabspaltung erklärt, warum der relativ große Anstieg der Disilathiankonzentration nur von einem geringen Anstieg der $(H_2SiS)_3$-Konzentration begleitet ist und sich bei stagnierender H_3SiS-Konzentration die Anzahl der H_2SiS-Gruppen erhöht.

Für die Umwandlung der linearen in die cyclischen Silachalkogenide läßt sich dann, wenn man für die Silaselane keinen grundsätzlich anderen Weg annimmt, formal schreiben:

$$(H_3SiE)_2SiH_2 \longrightarrow H_3Si(ESiH_2)_n(ESiH_3) + (H_3Si)_2E$$
$$\longrightarrow H_3Si(ESiH_2)_m(ESiH_3) + (H_3Si)_2E$$
$$\longrightarrow (H_2SiE)_3 + (H_3Si)_2E \quad (m > n) \qquad \text{(XXXII)}$$

Moedritzer gelangt für die Gleichgewichtsreaktion zwischen $(MeSiS)_2$ und $(Me_2SiS)_3$ in Gegenwart von Organo-Dihalogensilanen ebenfalls zu dem Schluß, daß kettenförmige Silathiane unterschiedlicher Größe als Zwischenprodukte auftreten[122].

2.2 Cyclische Silathiane und Silaselane

Bisher sind drei Gruppen cyclischer Silachalkogenide mit Organylen oder Halogenen als Substituenten am Silizium bekannt:

1) Cyclodi(silachalkogenide)
2) Cyclotri(silachalkogenide)
3) 1,3,5,7-Tetrasila-2,4,6,8,9,10-hexachalkogenadamantane

Von den Grundkörpern dieser Verbindungen, den Wasserstoffcyclosilachalkogeniden, sind das *Cyclotri(silathian)* und das *Cyclotri(silaselan)* bekannt. Die Versuche zur Synthese der Cyclodi(silachalkogenide) scheiterten an der Instabilität der Vierringe[44]. Es sollte daher im Rahmen der Synthese neuer Silathiane und Silaselane versucht werden, die Grundkörper der in der Gruppe drei zusammengefaßten Tetrasilahexachalkogenide mit adamantanoider Käfigstruktur zu isolieren.

2.2.1 Darstellung cyclischer Silachalkogenide

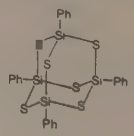
Die Darstellung der cyclischen Organo-Silachalkogenide erfolgt nach den für die linearen Verbindungen beschriebenen Verfahren:

1) Reaktion von Halogensilanen mit Chalkogenwasserstoff in Gegenwart von tertiären Aminen[123-127].
2) Reaktion von Halogensilanen mit Metallchalkogeniden[53-56, 62, 128].

Je nach Struktur des zu synthetisierenden Cyclus können Dihalogen- oder Trihalogenorganosilane eingesetzt werden. Die Verwendung von Dihalogenorganosilan führt zur Bildung von Tetraorganocyclodi- und Hexaorganocyclotri(silachalkogeniden); Trihalogenorganosilane reagieren zu Tetra(organosila)hexachalkogenadamantanen. In diesen Reaktionen werden ausschließlich die genannten cyclischen Verbindungen erhalten. Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung von Polymerenbildung, z.B. Anwendung des Verdünnungsprinzips, sind daher nicht erforderlich.

Die Synthese cyclischer Silachalkogenide kann auch über Organo-Wasserstoff-Silane erfolgen. F. Feülher und R. Lüpschen[129] modifizierten hierfür die von R. Calas et al.[130] beschriebene Methode zur Darstellung von Triphenylsilanthiol, Ph_3SiSH, aus Triphenylsilan und Schwefel und setzten Diphenylsilan, Ph_2SiH_2, bzw. Phenylsilan, $PhSiH_3$, mit elementarem Schwefel um.

$$3\ Ph_2SiH_2 + 6\ S \longrightarrow (Ph_2SiS)_3 + 3\ H_2S$$

$$4\ PhSiH_3 + 12\ S \longrightarrow \text{  } + 6\ H_2S \qquad \text{(XXXIII)}$$

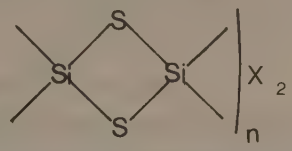
Ebenfalls adamantanoide Silachalkogenide erhält man durch Thermolyse von Methylsilan mit Chalkogenwasserstoff:

$$MeSiH_3 + H_2E \xrightarrow[Al]{200\text{-}400°C} (MeSi)_4E_6 \qquad \text{(XXXIV)}$$

Ethylsilan, $EtSiH_3$, zeigt unter diesen Bedingungen keine Reaktion, dagegen wird Ethyltrichlorsilan, $EtSiCl_3$, zu $(EtSi)_4S_6$ bzw. $(EtSi)_4Se_6$ umgesetzt[131]. *Die so erhaltenen Verbindungen $(MeSi)_4Se_6$ und $(EtSi)_4Se_6$ sind die einzigen bisher bekannten Silizium-Selen-Verbindungen mit adamantanoider Käfigstruktur.*

Cyclische Siliziumchalkogenide mit Chlor und Brom anstelle von Organogruppen sind schon seit längerem bekannt[22]. Sie sind auf verschiedenen Wegen zugänglich, z.B. durch Umsetzung von $SiCl_4$ bzw. $SiBr_4$ mit H_2S und Pyridin in Lösung[132], von $SiCl_4$ und H_2S bei 700-900°C[133, 134], von $SiBr_4$ mit P_4S_{10}, SiS_2 und $SiSe_2$[135]. Die Summenformel dieser Reaktionsprodukte wird in allgemeiner Form durch $Si_nE_{2n-2}X_4$ (X = Cl, Br; n = 2-∞) wiedergegeben. Die Struktur dieser Halogenide leitet sich von der faserförmigen Modifikation des SiS_2[136] und $SiSe_2$[137] und den darin enthaltenen Silizium-Chalkogen-Vierringen ab.

$Si_nS_{2n-2}X_4$ =

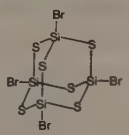


Auch in der Umsetzung vom Tribromsilan, $HSiBr_3$, mit Schwefel und Selen entstehen Verbindungen, die sich in der angegebenen allgemeinen Form beschreiben lassen. Als eine isolierte Zwischenstufe dieser Reaktion wird das Tribromsilanthiol, Br_3SiSH, erhalten[135], das zum 1,1,3,3-Tetrabromcyclodi(silathian) cyclisiert.

$$2\ Br_3SiH + 1/4\ S_8 \longrightarrow 2\ Br_3SiSH \longrightarrow Si_2S_2Br_4 + 2\ HBr \qquad \text{(XXXV)}$$

Durch Disproportionierung des $Si_2S_2Br_4$ erhält man das thermisch sehr stabile $(BrSi)_4S_6$, das eine adamantanoide Käfigstruktur aufweist[138]:

$$3\ Si_2S_2Br_4 \longrightarrow$$



$$+\ 2\ SiBr_4 \qquad \text{(XXXVI)}$$

Da sich die Chalkogene in die Wasserstoff-Siliziumbindung unter Bildung eines Silanchalkogenols einschieben[139, 140], was durch neuere Untersuchungen an $HSiCl_3$ und $HSiJ_3$ bestätigt wird[141], bietet sich so keine Möglichkeit, die gesuchten Verbindungen mit Käfigstruktur zu erhalten.

Die Synthese eines weiteren „anorganischen" Vertreters der Silizium-Chalkogen-

Adamantane gelang Ribes et al.[142] durch Sintern eines Gemisches von Na_2S und SiS_2 im molaren Verhältnis von 1:2 bei 800°C. Die Röntgenstrukturanalyse des Reaktionsproduktes zeigt, daß das entstandene $Si_4S_{10}^{4-}$-Anion aus einem adamantanoiden Silizium-Schwefel-Grundgerüst mit vier exoständigen Schwefel-Anionen besteht.

Die bisherige Darstellung von Cyclotri(silathian) und Cyclotri(silaselan) erfolgte durch Umsetzung von Dijodsilan mit Quecksilberchalkogenid und anschließender Thermolyse des resultierenden Oligomerengemisches[44, 45].

$$n\ H_2SiJ_2 + n\ HgE \xrightarrow[80°C]{\text{Benzol}} (H_2SiE)_n + n\ HgJ_2 \quad \text{(XXXVII)}$$

$$(H_2SiE)_n \xrightarrow{\Delta T} n/3\ (H_2SiE)_3 \quad \text{(XXXVIII)}$$

Wie bereits in 2.1.1 ausgeführt, eignet sich die unter 1) beschriebene Methode zur Darstellung von Silachalkogeniden aus wasserstoffhaltigen Halogensilanen nicht. Daher wurde versucht, nach Methode 2) das 1,3,5,7-Tetrasila-2,4,6,8,9,10-hexathia- bzw. -hexaselaadamantan durch Umsetzung von Trihalogensilan mit Metallsulfiden oder Metallseleniden zu erhalten.

2.2.2 Umsetzungen von Trihalogensilanen mit Metallsulfiden

Umsetzungsversuche wurden mit Trichlorsilan, $HSiCl_3$, Tribromsilan, $HSiBr_3$ und Trijodsilan, $HSiJ_3$, durchgeführt.

$HSiCl_3$ reagiert nicht mit Na_2S, Li_2S, Ag_2S, HgS und PbS. Diese Versuche wurden mit und ohne Lösungsmittel und bei Temperaturen bis 200°C durchgeführt. H_3SiBr reagiert mit Li_2S zu Disilathian[57, 58]. $HSiBr_3$ zeigt mit Li_2S keine Reaktion. Mit HgS und $HSiBr_3$ wird innerhalb von 3 Tagen bei 80°C eine Farbänderung des Sulfids von schwarz zu einem hellen Grau beobachtet, was auf die Bildung des weißen $HgBr_2$ hinweist. Isoliert wird eine zähe, weißlich trübe Flüssigkeit, die sich nach Entfernen des Lösungsmittels nicht erneut lösen läßt. Das Massenspektrum zeigt zwischen 28 und 500 Masseneinheiten eine so große Anzahl von Signalen, daß keine Rückschlüsse auf die entstandenen Verbindungen möglich sind.

$HSiJ_3$ wurde mit Na_2S, Li_2S, Ag_2S, HgS und PbS umgesetzt. Mit den Alkalimetallsulfiden und Ag_2S wurde keine Reaktion beobachtet. Eine Reaktion zwischen $HSiJ_3$ und PbS verläuft bei 80°C innerhalb von 30 Tagen. Sie ergibt H_3SiJ, H_2SiJ_2 und SiJ_4. An Silizium-Schwefelverbindungen werden geringe Mengen stark polymerisierter Substanzen gefunden.

Mit HgS reagiert $HSiJ_3$ oberhalb von 80°C. Die Reaktion verläuft innerhalb von 24 h unter vollständiger Umsetzung des eingesetzten HgS ab, wenn das Molverhältnis

$HSiJ_3/HgS$ größer als 2/3 ist. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel fällt während der Reaktion neben rotem HgJ_2 ein weißer Feststoff aus. Lösliche Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert. Der Feststoff ist von poröser, leicht zu pulverisierender Konsistenz. Mit Wasser und Natronlauge reagiert er unter Wasserstoffentwicklung. Das Infrarotspektrum zeigt breite Banden im Bereich der Si–H- und Si-S-Valenzschwingungen, die teilweise von hydrolysebedingten starken Si–O-Absorptionen überlagert werden. Das Massenspektrum zeigt bei 25°C Fragmente des Typs HSiS sowie die Verbindungen $(H_3Si)_2S$ und HJ. Bei Temperaturen von 100-400°C treten nur noch Quecksilber und HSiS-Fragmente auf. In einer Thermolyse bis 500°C ist keine Veränderung der Substanz festzustellen.

2.2.3 Umsetzungen von Trichlorsilan mit Disilathian

Ein Gemisch von $HSiCl_3$ und $(H_3Si)_2S$ zeigt bei 20°C keine Veränderung. Bei 120°C Reaktionstemperatur wird im IR-Spektrum der Gasphase des Gemisches innerhalb von 14 Tagen eine langsame Reduzierung der $HSiCl_3$-Konztentration bis zum vollständigen Verschwinden der Komponente beobachtet. Gleichzeitig nimmt die Konzentration an H_3SiCl, H_2SiCl_2 und $SiCl_4$ zu. Neben den Chlorsilanen wird ein Oligomerengemisch aus (H_2SiS)-Einheiten isoliert.

Setzt man dem Silangemisch farbloses, frisch sublimiertes $AlCl_3$ zu, so nimmt innerhalb von 14 Tagen die $HSiCl_3$-Konzentration ab, während große Mengen H_3SiCl gebildet werden und ein feinkristalliner weißer Niederschlag ausfällt. Werden die flüchtigen Verbindungen H_3SiCl, $HSiCl_3$ und $(H_3Si)_2S$ abkondensiert, so bleibt zusätzlich eine zähe, gelatineähnliche, farblose Masse zurück. Diese löst sich im Gegensatz zum feinkristallinen Niederschlag in CS_2 und kann abgetrennt werden. Das ^1H-, ^{29}Si-NMR- und Massenspektrum zeigt, daß die Masse aus verschiedenenen polymeren schwefelhaltigen Silanen besteht. Der kristalline Reaktionsrückstand ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Mit Ethanol reagiert er unter Schwefelwasserstoff-, mit Wasser und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung. Außer in geringsten Mengen in CS_2 wird die Substanz nicht gelöst. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt nur vier scharfe Absorptionsbanden für Si-H- und Si–S-Valenzen. Im Massenspektrum tritt für die Summenformel $H_4Si_4S_6$ mit 308 Masseneinheiten das Signal als 100%-Peak und schwerstes Fragment auf. Signale, die auf andere oder höherpolymere Si–S-Komponenten hinweisen, werden nicht gefunden.

$$(H_3Si)_2S + HSiCl_3 \xrightarrow[14\ Tage]{AlCl_3} [(HSi)_4S_6]_n + H_3SiCl \qquad (XXXIX)$$

Da das $(HSi)_4S_6$ als kristalliner Niederschlag ausfiel, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert in einem tetragonalen Gitter der

Raumgruppe $P\bar{4}_1/C$ mit $Z = 2$ (die Molekülparameter und die graphische Darstellung sind im Anhang wiedergegeben).

Das ^1H-NMR-Spektrum abdekantierter Suspensionen in CS_2 zeigt jeweils bei $\delta^1_H = 5{,}78$ ein Signal mit $J^1_{H\text{-}^{29}Si} = 291$ Hz.

Setzt man dem Ausgangsgemisch gelbes HCl-haltiges $AlCl_3$ zu, so katalysiert dies eine Polymerisation des $(H_3Si)_2S$ unter Entwicklung von SiH_4 zu $(H_2SiS)_3$ und $(H_2SiS)_n$:

$$n\ (H_3Si)_2S \xrightarrow{AlCl_3/HCl} n\ SiH_4 + y\ (H_2SiS)_3 + (H_2SiS)_x \qquad (XL)$$
$$x + y/3 = n$$

Die Reaktion beginnt unterhalb von -78°C und ist nach 10 Minuten beendet. Sie wird auch für reines $(H_3Si)_2S$ gefunden. $HSiCl_3$ zeigt keine Reaktion unter diesen Bedingungen.

$FeCl_3$ und Al_2O_3 bewirken weder im Silangemisch noch für die einzelnen Komponenten eine Reaktion.

2.2.4 Umsetzungen von Trichlorsilan mit Disilaselan

Dem Gemisch von $(H_3Si)_2Se$ und $HSiCl_3$ wurde eine katalytische Menge farbloses, sublimiertes $AlCl_3$ zugegeben. Die Reaktion zeigte den für $(H_3Si)_2S$ beschriebenen Ablauf. Der mit CS_2 gewaschene weiße, feinkristalline Niederschlag zersetzt sich an Luft sofort zu rotem Selen und Selenwasserstoff. Mit Natronlauge reagiert er heftig unter Wasserstoffentwicklung. Das IR-Spektrum zeigt zwei scharfe Banden für die Si–H-Valenzen. Das Massenspektrum zeigt bei 593 Masseneinheiten das schwerste Fragment und das 100%-Signal. Das Molekulargewicht und die Isotopenverteilung stimmen mit einer Verbindung der Summenformel $H_4Si_4Se_6$ überein.

$$(H_3Si)_2Se + HSiCl_3 \xrightarrow[14\ Tage]{AlCl_3} [(HSi)_4Se_6]_n + H_3SiCl \qquad (XLI)$$

Für die Substanz wird in organischen Lösungsmittel keine Löslichkeit beobachtet.

2.2.5 Diskussion der Versuchsergebnisse und Folgerungen

2.2.5.1 Umsetzungen der Trihalogensilane mit Metallsulfiden

Mit Ausnahme des $HSiJ_3$ zeigen die Trihalogensilane keine oder keine eindeutige Reaktion mit Metallsulfiden, was im Gegensatz zu den Reaktionen der Monohalogensilane mit Metallsulfiden steht[49-58].

Das Reaktionsprodukt des $HSiJ_3$ mit HgS ist, nach den durchgeführten Untersuchungen eine polymere Substanz mit raumvernetzter Struktur der Zusammensetzung $(HSiS_{1,5})_n$. Die Thermolyse zeigt keinen Abbau in niedermolekulare Einheiten z.B. der Form $(HSi)_4S_6$.

Eine weitere Reaktion des $HSiJ_3$ ist die thermisch verursachte Disproportionierung nach:

$$\begin{aligned} 2\,HSiJ_3 &\longrightarrow H_2SiJ_2 + SiJ_4 \\ 2\,H_2SiJ_2 &\longrightarrow H_3SiJ + HSiJ_3 \end{aligned} \qquad \text{(XLII)}$$

Die Disproportionierung wurde bereits 1908 von O. Ruff[143] beschrieben, doch nennt er nur SiJ_4 als Reaktionsprodukt. Die sich anschließende Disproportionierung des H_2SiJ_2 erklärt, daß im Reaktionsgemisch der Umsetzung mit PbS H_3SiJ gefunden wird. Sie wird auch in anderen Umsetzungen von H_2SiJ_2 mit Schwermetallchalkogeniden beobachtet[144].

Das für die Reaktion von $HSiBr_3$ mit HgS gefundene komplexe Gemisch bestätigt die Berichte C. Eaborns[47], daß sich Silizium-Chalkogenverbindungen in Gegenwart von $HgBr_2$ zersetzen.

Ein Überblick über die durchgeführten und in der Literatur beschriebenen[49-58, 65, 144] Reaktionen der Halogensilane ergibt die folgende Reaktivitätsreihe: Mit steigender Halogenierung nimmt die Reaktivität der Silane gegenüber den Metallsulfiden ab. Bei gegebenem Metallsulfid steigt die Reaktivität des Halogensilans mit der Ordnungszahl des Halogens.

2.2.5.2 Umsetzungen von Trichlorsilan mit Disilachalkogeniden

Die Reaktion von Dichlorsilan mit Disilachalkogeniden führt über lineare Silachalkogenide zu den Cyclotri(silachalkogeniden). Die cyclischen Verbindungen werden in guten Ausbeuten erhalten. Polymerisationsprodukte werden nur in geringem Umfang gebildet. Diese Gründe führten zu Umsetzungsversuchen von Trichlorsilan mit Disilachalkogeniden. Bei 20°C sind Gemische dieser Verbindungen stabil. Die Reaktion bei 120°C beruht auf der Instabilität der Wasserstoffhalogensilane[35], die zur Disproportionierung des $HSiCl_3$ in H_2SiCl_2 und $SiCl_4$ führt. Das H_2SiCl_2 reagiert dann entweder weiter zu H_3SiCl und $HSiCl_3$ oder setzt sich entsprechend Gleichung XXVI-XXVIII um, was bei 120°C zum $(H_2SiS)_n$ führt.

Die Reaktion des $(H_3Si)_2S$ in Gegenwart von HCl-haltigem $AlCl_3$ entspricht der von McDiarmid beschriebenen basenkatalysierten Zersetzung[75]. Im Gegensatz dazu

entsteht in obiger Reaktion aber kein Addukt, und sie verläuft auch für sehr geringe $AlCl_3$-Mengen quantitativ und stöchiometrisch:

$$n\ (H_3Si)_2S \xrightarrow{AlCl_3/HCl} n\ SiH_4 + y\ (H_2SiS)_3 + (H_2SiS)_x \qquad (XLIII)$$
$$x + y/3 = n$$

Der Chlorwasserstoff-Aluminiumchlorid-Komplex ist in diesem Zusammenhang ein sehr effektiver Hydrierkatalysator für die Bildung von Monosilan aus einer Silylgruppe des $(H_3Si)_2S$.

Reines $AlCl_3$ katalysiert dagegen die Reaktion des $HSiCl_3$ mit den Disilachalkogeniden. Eine katalytische Disproportionierung des $HSiCl_3$, wie sie allgemein für Halogensilane in Anwesenheit von Aluminiumhalogenid bei höheren Temperaturen abläuft[145-147], ist auszuschließen, da außer H_3SiCl kein anderes Chlorsilan nachgewiesen wird. Produkt dieser Reaktion ist ein kristalliner Feststoff der Zusammensetzung $[(HSi)_4E_6]_n$, $n = 1\text{-}\infty$.

Die übrigen, alle in CS_2 löslichen, Reaktionsprodukte zeigen im Massenspektrum ein periodisches Abbaumuster für den Verlust von H_nSi- und Chalkogeneinheiten. Ein Molekülpeak hierfür läßt sich nicht bestimmen, da mit steigender Massenzahl ein kontinuierlicher Verlust der Signalintensität einhergeht.

Die unlöslichen Feststoffe zeigen in ihren Massenspektren für die Zusammensetzung $(HSi)_4E_6$ den Peak mit der größten Massenzahl, darüber treten keine Signale auf.

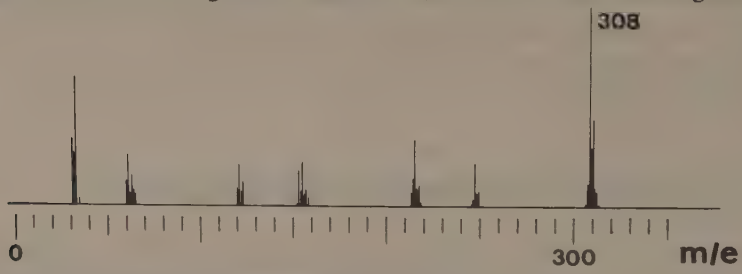


Abbildung 7: Massenspektrum des $[(HSi)_4S_6]_n$

Dieser „Molekülpeak" stellt, anders als in den bisher untersuchten Silachalkogeniden, das Basissignal der Spektren. Daneben treten, besonders in der Schwefelverbindung, nur noch schwache Fragmentierungen auf. Ähnliches Verhalten zeigen das Adamantan[148] und das Hexathiaadamantan mit seinen Alkylderivaten[149, 150], und wird durch die Stabilität des adamantanoiden Molekülgerüsts verursacht wird[148]. Die Massenspektren der organosubstituierten Tetrasilahexathiaadamantane zeigen ein dazu analoges Fragmentierungsschema. Der M^+- bzw. M^+–R-Peak (R = Organyl) sind mit die intensivsten Signale. Dies ist ebenfalls mit der Stabilität des adamantanoiden Gerüstes, hier bestehend aus alternierenden Silizium-Schwefel-Atomen, zu erklären[87].

Dieser Vergleich mit dem Fragmentierungsverhalten hochsymmetrischer adamantanoider Verbindungen und die geringe Anzahl der Absorptionsbanden im IR-Spektrum (siehe 3.3.2) lassen den Schluß zu, daß die Verbindungen $[(HSi)_4E_6]_n$ aus $(HSi)_4E_6$-Einheiten mit Adamantanstruktur bestehen. Inwieweit es sich bereits um diskrete $(HSi)_4E_6$-Moleküle oder um Polymere mit $n>1$ handelt, ist nicht eindeutig zu entscheiden.

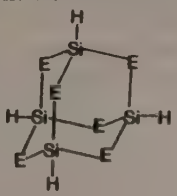
Gegen die monomere Struktur stehen das Fehlen eines Schmelz- und Sublimationspunktes sowie die geringe Löslichkeit in organischen Solventien. Die Tetraorganotetrasilahexachalkogenadamantane zeigen dagegen das zu erwartende gute Lösungsverhalten[87].

Die Löslichkeit als eindeutigen Beweis einer polymeren Struktur anzusehen, ist aber verfehlt, wie die schlecht löslichen monomeren Phosphorchalkogenide P_4E_7[151, 152] zeigen.

Daß es sich bei den Verbindungen $(HSi)_4E_6$ eindeutig um Monomere handelt, beweist die für das $(HSi)_4S_6$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (siehe Anhang). Gleichzeitig bestätigt diese Analyse das auf Grund der massenspektroskopischen Daten postulierte adamantanoide Molekülgerüst. Das Gerüst zeigt eine leichte Verzerrung der Adamantansymmetrie für die mit S_2 bezeichneten Schwefelatome: Da der $\underline{\text{H-Si-S}_2}$-Winkel um ca. 6° größer als der $\underline{\text{H-Si-S}_1}$-Winkel ist, könnte die Ursache dieser Verzerrung eine intramolekulare „lone-pair"-Wechselwirkung von je zwei Wasserstoffatomen mit den S_2-Atomen sein.

Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der Tetrasilahexachalkogenadamantane $(HSi)_4E_6$ werden auch am Hexathiaadamantan beobachtet. Das $(HC)_4S_6$, zersetzt sich oberhalb von 330°C ohne zu schmelzen oder zu sublimieren. Es ist gleichfalls in Lösungsmitteln nur schlecht oder gar nicht löslich[153]. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß im Kristallgitter des $(HC)_4S_6$ starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen auftreten, die eine Erklärung für die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften liefern[154]. Substitution des Wasserstoffs durch Alkylgruppen verringert die Wechselwirkungskräfte, so daß ein sprunghafter Anstieg der Löslichkeit mit steigendem Substitutionsgrad einhergeht. Infolgedessen besitzen die Tetraalkylhexathiaadamantane die erwarteten physikalischen Eigenschaften[149]. Derartige intermolekulare Wechselwirkungen werden aber im Kristallgitter des $(HSi)_4S_6$ nicht gefunden. Eine Ursache für die ungewöhnlichen Eigenschaften der Silachalkogenadamantane ist bisher nicht festzustellen.

Die Ergebnisse der Umsetzungen von Disilachalkogeniden mit Trichlorsilan in Gegenwart von $AlCl_3$ zeigen, daß die gesuchten Tetrasilahexachalkogenadamantane $(HSi)_4E_6$ auf diesem Weg, da für die Selenverbindungen kein Hinweis auf eine andere Struktur besteht, problemlos dargestellt werden können.

$$(H_3Si)_2E + HSiCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} \text{  } + H_3SiCl \qquad \text{(XLIV)}$$

3 Spektroskopische Untersuchungen

3.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektroskopie wurde angewendet, um sowohl die Struktur der neu dargestellten Verbindungen wie auch deren Synthesereaktionen zu untersuchen. Die Analyse der hier auftretenden teilweise komplexen Gemische durch die NMR-Spektroskopie hat den Vorteil, daß sie *in situ* erfolgen kann. Ein irgendwie gearteter physikalischer Eingriff in die Probe ist nicht erforderlich, und der zu beobachtende Reaktionsverlauf wird nicht gestört. Voraussetzung ist, daß die Geschwindigkeit der Reaktion klein ist gegenüber der Meßzeit, da sonst die Koaleszenz von Signalen auftreten kann. Diese Gefahr besteht in den beobachteten Reaktionen nicht, da sie eine relativ lange Reaktionszeit benötigen.

Als ein wichtiger Punkt in der Interpretation der Ergebnisse der NMR-Messungen ist zu beachten, daß durch die digitale Datenverarbeitung in der Fourier-Transform-Technik intensitätsschwache Signale durch geringe Dynamik – dies bedeutet die Möglichkeit, schwache Signale neben solcher großer Intensität zu unterscheiden – verlorengehen können.

Die Untersuchung der Struktur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bietet sich an, da die Kopplung der Protonen untereinander, mit Silizium und, wenn vorhanden, mit Selen zu Aufspaltungsmustern führt, durch die die Molekülbaugruppen leicht zu identifizieren sind. Auftretende Fernkopplungen erlauben es zudem, die Baugruppen dem jeweiligen Gesamtmolekül zuzuordnen.

3.1.1 ^{29}Si-NMR-Spektroskopie

In vielen Fällen, bei denen die δ^1_H-Werte nur geringe Abhängigkeit von der Molekülstruktur zeigen, werden besonders für die δ^{29}_{Si}-Werte große Änderungen beobachtet. Dieser Effekt wurde z.B. angewendet, um die Struktur und die Zusammensetzung der polymeren Siloxane[155-157] oder der Silikate[158, 159] aufzuklären.

Eine ähnliche Situatiuon findet man auch für die restlichen Silachalkogenide. Beträgt die Differenz in den chemischen Verschiebungen der H_3Si- und H_2Si-Funktionen im ^{1}H-NMR-Spektrum nur 0,8 bis 1 ppm, so sind dies im ^{29}Si-NMR-Spektrum zwischen 30 und 35 ppm[44, 45, 104]. Da in der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie das Zentralelement der Silachalkogenide beobachtet wird, entfällt die durch die teilweise sehr geringe Signalintensität erschwerte Verifizierung der Protonenresonanzsignale als Signale einer Siliziumverbindung durch die ^{29}Si-^{1}H-Kopplung.

Diesen positiven Aspekten stehen die verhältnismäßig langen Relaxationszeiten[161-163] und das negative magnetogyrische Verhältnis[164] des ^{29}Si-Kerns gegenüber. Die langen Relaxationszeiten verursachen lange Intervalle zwischen den Meßimpulsen, da sonst Sättigung und damit einhergehend ein Verlust an Signalintensität[165] auftritt.

Das magnetogyrische Verhältnis geht in die Beziehung ein, die den *Nuklearen-Overhausen-Effekt (NOE)* beschreibt, d.h. die Veränderung der Signalintensität im ^{1}H-rauschentkoppelten Spektrum gegenüber dem nichtentkoppelten Spektrum:

$$NOE = \frac{\text{Signalintensität mit } ^{1}\text{H-Entkopplung}}{\text{Signalintensität ohne Entkopplung}}$$

$$= 1 + \frac{\gamma^{1}H}{2\gamma^{29}Si} \cdot \frac{T_1^{Si}}{T^{Si}_{IDD}}$$

γ = magnetogyrisches Verhältnis
T_1^{Si} = Realaxationszeit
T^{Si}_{IDD} = dipolarer Anteil an der Relaxationszeit
$\gamma^{1}H$ = $26{,}75 \cdot 10^{-7}$ rad T^{-1} s^{-1}
$\gamma^{29}Si$ = $-5{,}314 \cdot 10^{-7}$ rad T^{-1} s^{-1}

Mit Hilfe dieser Gleichung sind folgende Aussagen möglich: Ist $T_1^{Si} = T^{Si}_{IDD}$, so erhält man für den Fall der ^{1}H-Rauschentkopplung negative Signale, da dann gilt:

$$NOE = 1 + \frac{\gamma^{1}H}{2\,\gamma^{29}Si} = 1 + (-2{,}52) = -1{,}52$$

Für den Fall $T_1^{Si} > T^{Si}_{IDD}$ - T^{Si}_{IDD} ist dann nur ein Teil der gesamten longitudinalen Relaxationszeit – folgt, daß die Signale eine stark reduzierte Intensität besitzen oder gerade auf Null abgeschwächt werden[166].

Daraus ergeben sich für die praktische Anwendung der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie folgende Konsequenzen: Entweder setzt man der zu vermessenden Probe paramagnetische Relaxationsreagentien wie z.B. O_2 oder Eisen(III)acetylacetonat zu[167], die die T_1-Werte auf unter 10 Sekunden verringern, so daß $T_1 >> T_{1DD}$, was den NOE ausschaltet und die Signalintensität der vorhandenen ^{29}Silizium-Konzentration angleicht[166]. Oder man modifiziert die Pulsfolge einer Meßsequenz im Spektrometer derart, daß sich kein NOE aufbauen kann. Dieses als *inverse-gated* bezeichnete Verfahren[168] läßt die ^{1}H-Rauschentkopplung nur während des Pulses und der Äquisitionszeit zu. Danach erfolgt bis zum nächsten Impuls eine Wartezeit, die ca. das Fünffache von T_1 betragen sollte.

Die Messung der ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{29}Si-NMR-Spektren erfolgte mit dieser sehr zeitintensiven Methode, da die Relaxationsreagentien mit den zu vermessenden Silanen reagierten. Hierbei ergab eine Wartezeit von 120 Sekunden ein Optimum an Signalintensität. Trotz der dadurch bedingten längeren Meßintervalle erwies sich die Aufnahme der entkoppelten Spektren häufig als vorteilhaft, da durch die Aufspaltungsmuster der Spin-Spin-Kopplung ein Signal leicht im Rauschen untergehen kann. Die Analyse der Reaktionsgemische wurde daher nur an den entkoppelten Spektren durchgeführt, während die gekoppelten Spektren zur Bestimmung der Struktur dienten.

Für den Vergleich und die Interpretation der Reaktionen wurden nur die Spektren mit gleichen Aufnahmeparametern verwendet. Unter diesen Umständen wird eine qualitative Abschätzung des Reaktionsverlaufes möglich und zeigt keine größeren Abweichungen vom experimentellen Befund. Genauere quantitative Aussagen auf Grund der Signalintensität bzw. dessen Integrals sind wegen der langen Relaxationszeiten der ^{29}Si-Kerne nicht zulässig.

3.1.1.1 1,3,5-Trisila-2,4-dichalkogenide

Die Bis(silachalkogen)silane ergeben für die H_3Si- und H_2Si-Gruppierung jeweils Signale mit durch Spin-Spin-Kopplung bedingten Multiplettstrukturen.

Tabelle 1: ^{29}Si-NMR-Daten von $(H_3SiE)_2SiH_2$

E	S			Se		
	δ [ppm]	$J^{29}Si\text{-}^{1}H$ [Hz]	$^{3}J^{29}Si\text{-}^{1}H$ [Hz]	δ [ppm]	$J^{29}Si\text{-}^{1}H$ [Hz]	$^{3}J^{29}Si\text{-}^{1}H$ [Hz]
H_2Si	-11,6 T v. Se	251,5	4,8	-28,2 T v. Se	249,0	4,9
H_3Si	-49,8 Qa v. T	227,9	4,9	-57,4 Qa v. T.	227,5	4,3

Chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS; Kopplungskonstanten in Hz; T = Triplett; Qa = Quartett; Qi = Quintett; Se = Septett.

Das Signal der Silylgruppe wird durch die α-^{1}H-^{29}Si-Kopplung zum Quartett aufgespalten. Durch Fernkopplung mit den Protonen der Silylengruppe erfährt jede Linie des Quartetts noch einmal eine Aufspaltung zum Triplett. Das Silylen-Signal spaltet zu einem Triplett auf, dessen Linien durch Fernkopplung zu Septetts aufgespalten werden. Die intensitätsschwächsten Linien dieses Septetts sind nicht zu

erkennen, das Aufspaltungsmuster wird aber durch die Intensitätsverteilung der restlichen Linien bestätigt.

Tabelle 2: ^{29}Si-NMR-Daten der Verbindungen $(H_3Si)_2E$ und $(H_2SiE)_3$

	$(H_3Si)_2E$		$(H_2SiE)_3$	
E	S[a]	Se[a]	S[b]	Se[c]
δ	-48,0	-57,1	-20,9	-32,7
	Qa v. Qa	Qa v. Qa	T v. Qi	T v. Qi
$J^{29}_{Si-^1H}$	224,5	227,0	258,8Y	252,0
$^3J^{29}_{Si-^1H}$	4,5	3,9	4,1	3,9

Erläuterungen siehe Tabelle 1. *Lit.: a:* [104]; *b:* [44]; *c:* [45].

Im Spektrum des 1,3,5-Trisila-2,4-diselans ist ein Teil der Linien der H_2Si-Gruppe durch die Signale anderer H_2SiSe-Gruppen, die eine nur geringfügig differierende chemische Verschiebung aufweisen, überdeckt. Für die verbleibenden Linien läßt sich aber das vorher beschriebene Aufspaltungsmuster samt Intensitäten erkennen.

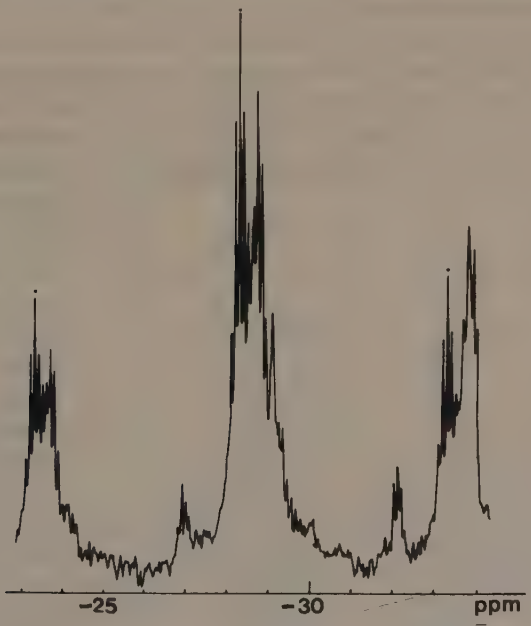


Abbildung 8: ^{29}Si-NMR-Spektrum des $(H_3SiSe)_2SiH_2$: Triplett von Septetts für die H_2Si-Gruppe

Der Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß der Unterschied der chemischen Verschiebung der Silylgruppen zu denen der Disilachalkogenide nur gering ist. Für die Silylgruppen ergibt sich eine Differenz von $\delta^{29}_{Si} = 9{,}3$ und $\delta^{29}_{Si} = 4{,}5$ gegenüber den cyclischen Verbindungen. Da hier ein Substituenteneinfluß auszuschließen ist, ist ein Einfluß durch die Molekülgeometrie zu vermuten. Ein ähnlich großer Unterschied in der chemischen Verschiebung durch die Änderung der Molekülgeometrie wird für $(Me_2SiS)_2$ und $(Me_2SiS)_3$ boebachtet. Der *S-Si-S*-Winkel weitet sich ohne Änderung des *C-Si-C*-Winkels von 97,5°[169] auf 112,2°[170], was zu einer Entschirmung des Siliziums führt.

$(Me_2SiS)_2$ $\rightleftharpoons$ $(Me_2SiS)_3$
$\delta^{29}_{Si} = 16{,}7$ $\delta^{29}_{Si} = 21{,}2$

Da für das Silizium unvorteilhafterweise bei Winkelaufweitung sowohl Ent- als auch Abschirmung gefunden wird[166], ist eine Aussage über die Art der Änderung an den betrachteten Verbindungen mittels der gefundenen Daten nicht möglich.

3.1.1.2 1-Chlordisilachalkogenide

Das Quartett der Silylgruppe der 1-Chlordisilachalkogenide wird durch Kopplung mit den Silylprotonen jeweils zum Triplett aufgespalten. Das Triplett der Silylengruppe wird wiederum durch die Silylprotonen zum Quartett aufgespalten.

Tabelle 3: ^{29}Si-NMR-Daten von H_2SiCl–E-SiH_3 und H_2SiCl_2

E		H_2Si	H_3Si
S			
	δ	- 8,5 (T v. Qa)	-49,6 (Qa v. T)
	$J^{29}_{Si}{}^{-1}H$	270,4	229,7
	$^3J^{29}_{Si}{}^{-1}H$	5,3	4,9
Se			
	δ	-15,3 (T v. Qa)	-58,1 (Qa v. T)
	$J^{29}_{Si}{}^{-1}H$	273,4	234,6
	$^3J^{29}_{Si}{}^{-1}H$	5,0	3,9
H_2SiCl_2[a]			
	δ	-11,1 T	
	$J^{29}_{Si}{}^{-1}H$	293,0	

Erläuterungen siehe Tabelle 1. *Lit.: a:* [166].

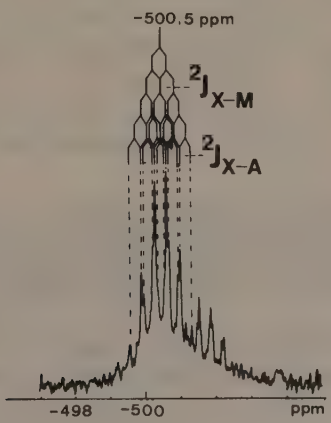
Der Vergleich der chemischen Verschiebung mit der des H_2SiCl_2 ergibt für die Substitution eines Chloratoms durch Schwefel eine Entschirmung und durch Selen eine Abschirmung. Allgemein ist für eine Substituentenänderung am α-ständigen Siliziumatom kein einheitlicher Trend festzustellen. Der Einfluß hängt weitgehend von der Art des Substituenten

ab. Zur Interpretation der ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebung existieren mehrere Ansätze. Ernst et al.[171] führen ihre Abhängigkeit auf die Summe der Elektronegativitäten der Substituenten zurück und erhalten dafür ein Polynom 4. Grades. Die Berechnung ergibt für H_2SiClE (E = S, Se) eine chemische Verschiebung von δ^{29}_{Si} = -36,5 für beide Verbindungen, da die Elektronegativitäten beider Chalkogene nur wenig differieren. Dieses Modell ist hier also nicht in der Lage, die experimentellen Daten zu erklären. Bei der Anwendung des Modells der chemischen Verschiebung nach Engelhard[172] ergibt sich die prinzipielle Schwierigkeit, daß hier zusätzlich substituentenspezifische Polarisationsindices bestimmt werden müssen um die notwendigen Berechnungen durchführen zu können. Neben diesen beiden Modellen existieren noch einige empirische Methoden zur Berechnung der δ^{29}_{Si}-Werte[173, 174, 175], sie lassen sich aber nicht auf neu dargestellte Verbindungen anwenden[166, 176]. Folglich ist es bisher noch nicht möglich, die chemische Verschiebung in der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie vorauszuberechnen und die Faktoren, die sie bestimmen, zu erklären.

3.1.2 ^{77}Se-NMR-Spektren der Silaselane

Diese Spektren des 1-Chlordisilaselans und des 1,3,5-Trisila-2,4-diselans lassen sich als Spektren 1. Ordnung behandeln. Es sind dies die X-Teile von A_3M_2X-Spektren. Für das Signal beider Verbindungen wird das gleiche Aufspaltungsmuster gefunden. Die β-Kopplung des Selens mit den Protonen ergibt ineinandergeschobene Tripletts von Quartetts. In der Auswertung der dargestellten Aufspaltung für das $(H_3SiSe)_2SiH_2$ wurde zur Vereinfachung folgende Bezeichnung gewählt:

A: Protonen der H_3Si-Gruppe
M: Protonen der H_2Si-Gruppe



Da das $H_2SiCl\text{-}Se\text{-}SiH_3$ die gleiche Aufspaltung zeigt, ergeben sich folgende Daten:

Tabelle 4: ^{77}Se-NMR-Daten der Silachalkogenide

	δ	$^2J_{^{77}Se\text{-}A}$	$^2J_{^{77}Se\text{-}M}$
$(H_3SiSe)_2SiH_2$	-500,5 M	15,5	19
$H_2SiCl\text{-}Se\text{-}SiH_3$	-463,8 M	16,5	19

Chemische Verschiebung in ppm gegen $(CH_3)_2Se$; Kopplungskonstanten in Hz.

3.1.3 ^{1}H-NMR-Spektren der Silachalkogenide

Die ^{1}H-NMR-Spektren der 1-Chlordisilachalkogenide und der 1,3,5-Trisila-2,4-dichalkogenide lassen sich ebenfalls als Spektren 1. Ordnung behandeln, da für sie die Forderung $\nu_0\delta >> J$ erfüllt ist. Die Auswertung ergab die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Werte:

Tabelle 5:

E		***S***			***Se***	
	δ	$^4J_{^1H\text{-}^1H}$	$J_{^1H\text{-}^{29}Si}$	δ	$^4J_{^1H\text{-}^1H}$	$J_{^1H\text{-}^{29}Si}$
$(H_3SiE)_2SiH_2$						
H_3Si	4,18 T	0,59	227,6 T	4,14 T	0,61	227,5 T
H_2Si	5,14 Se	0,56	251,8 M	5,05 Se	0,61	249 M
$H_3SiESiH_2Cl$						
H_3Si	4,14 T	0,68	229,5 T	3,83	0,70	234
H_2Si	5,13 Qa	0,58	269,6 Qa	5,11	0,71	273

Erläuterungen siehe Tabelle 1.

Da die neu dargestellten Verbindungen mit Käfigstruktur extrem schlecht löslich sind, wurde nur für $(HSi)_4S_6$ ein Protonenresonanzspektrum erhalten. Es zeigt, wie zu erwarten, ein Singulett mit $\delta^1H = 5{,}78$ mit einer Kopplung von $J_{^1H\text{-}^{29}Si} = 291$ Hz.

3.2 Massenspektren

3.2.1 Massenspektren der linearen Silachalkogenide

In der massenspektroskopischen Analyse dieser Verbindungen macht sich die unter 2.1.4.2 beschriebene Tendenz zur Bildung cyclischer Silachalkogenide störend bemerkbar. Unter normalen Bedingungen zeigt das Massenspektrum des reinen $(H_3SiS)_2SiH_2$, trotz seiner gegen $(H_2SiS)_3$ größeren Flüchtigkeit nur dessen Anwesenheit und die von $(H_3Si)_2S$. Ein Signal von 156 Masseneinheiten, der M^+-Peak von $(H_3SiS)_2SiH_2$, wird nicht beobachtet. Ähnliche Ergebnisse erhält man für das 1-Chlordisilathian und die Gemische der Silaselane.

Durch Verdampfen der Substanz bzw. der Gemischkomponenten am Einlaß des Massenspektrometers bei tiefen Temperaturen werden die Zerfallsreaktionen verhindert und reproduzierbar die Molekülpeaks und die Fragmentierungsmuster erhalten. Die linearen Silachalkogenide $(H_3SiE)_2SiH_2$ zeigen die gleichen Abbaumuster wie die cyclischen Verbindunegn $(H_2SiE)_3$[44, 45]. Für beide Verbindungsklassen weist das Bruchstück $H_nSi_2E_2$ die größte Häufigkeit auf. Die sich davon ableitenden Fragmentierungen verlaufen gleich und sind daher unspezifisch.

Die Unterscheidung zwischen $(H_2SiE)_3$ und $(H_3SiE)_2SiH_2$ im Massenspektrum ist möglich, da für $(H_2SiE)_3$ ein intensiverer Molekülpeak (186 bzw. 328 Masseneinheiten) als für $(H_3SiE)_2SiH_2$ auftritt, und das M^+-Signal (156 bzw. 252 Masseneinheiten) letzterer Verbindungen nicht im Abbaumuster der Cyclen beobachtet wird.

Wegen Ihres unspezifischen Charakters werden die Fragmentierungen in Kapitel 4 aufgelistet.

Das H_2SiCl–S-SiH_3 zeigt im Massenspektrum neben dem M^+-Signal noch die Fragmente der Zusammensetzung H_2SiClS, H_3SiS und H_2SiCl. Vom H_2SiCl-Se-SiH_3 konnte trotz Variationen der Aufnahmeparameter kein Molekülpeak erhalten werden. Die gefundenen Fragmente sind zu unspezifisch, als daß sie eindeutig nur dieser Verbindung zugeschrieben werden könnten.

3.2.2 Massenspektren der Verbindungen $[(HSi)_4E_6]_n$

Die Massenspektren dieser Substanzen wurden bei 150 bis 200°C aufgenommen. Sie zeigen den Peak für $(HSi)_4E_6$ als Basispeak. Dieser ist für die Schwefelverbindung ausgeprägter als für die Selenverbindung, was durch die unterschiedliche Stabilität der Silizium-Chalkogenbindung zu erklären ist.

Für die Massenspektren der Selenverbindung ist zu beachten, daß sich eine Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Massen ergibt, wenn man zur

Berechnung die in den einschlägigen Tabellen aufgeführte durchschnittliche Masse sämtlicher Isotope des Selens verwendet. Unter Berücksichtigung der Isotopenverteilung stimmen die Werte überein.

Die Fragmente werden in Kapitel 4 aufgelistet, da sie keine Aussagen enthalten, die über das in 2.2.5.2 Angeführte hinausgehen.

3.3 Infrarotspektren der Silachalkogenide

Silane besitzen zwei charakteristische Bereiche für die Silizium-Wasserstoff-Schwingung: Im Bereich zwischen 2150 cm^{-1} und 2330 cm^{-1} findet man die Si–H- Streckschwingung[177-179]. Sie ist unspezifisch und weist auf die Anwesenheit der Silizium-Wasserstoff-Bindung hin.

Die Banden unterhalb von 1000 cm^{-1} lassen dagegen auf die Anzahl der Wasserstoffatome schließen. Der Bereich der H_3Si-Deformationsschwingung liegt zwischen 920 und 970 cm^{-1}, die H_3Si-Rockingschwingung zwischen 600 und 670 cm^{-1}[180].

Die für eine H_2Si-Gruppe charakteristischen Frequenzen liegen für die Wagging-Schwingung zwischen 780 und 890 cm^{-1} und für die Scissoring-Schwingung bei ca. 950 cm^{-1}. Für dreifach substituierte Silane liegt die Si–H-Bending-Schwingung zwischen 770 und 850 cm^{-1}[180].

Die Streckschwingung der Silizium-Chalkogen-Bindung ist bisher nur aus den Disilachalkogeniden bekannt. Für das Disilathian werden 480 und 508 cm^{-1} und für das Disilaselan 400 cm^{-1} angegeben[181, 182].

3.3.1 Infrarotspektren der linearen Silachalkogenide

Mittels dieser Literaturdaten und der Infrarotspektren des H_3SiCl[183] und des H_2SiCl_2[184] werden die folgenden Zuordnungsvorschläge für das H_2SiCl–S-SiH_3 und das $(H_3SiS)_2SiH_2$ gemacht:

Für das H_2SiCl-Se-SiH_3 konnte die charakteristische SiH_2-Wagging-Schwingung bei 845 cm^{-1} gemessen werden. Die restlichen Banden werden durch $(H_3Si)_2Se$ und H_3SiCl überdeckt.

Da die übrigen Silaselane im Gemisch vorliegen, ist eine Identifizierung der Substanzen durch die Infrarotspektroskopie nicht durchzuführen.

Tabelle 6: Zuordnungsvorschläge für die IR-Schwingungen der linearen Silathiane

H_2SiCl–S-SiH_3		$(H_3SiS)_2SiH_2$	
Schwingung	Typ	Schwingung	Typ
2190 vs	SiH-Valenz	2170 vs	SiH-Valenz
925 vs	SiH_3-Deform.	905 vs	SiH_3-Deform.
		885 st	
855 vs	SiH_2-Wagg.		
		842 m	
650 w	SiH_3-Rock.	817 m	SiH_2
		805 m	
562 st	Si-Cl-Valenz	635 w	SiH_3-Rock.
512 m	SiS-Valenz		
		550 m	
508 m	SiS-Valenz	520 m	SiS
		510 m	

vs = very strong; st = strong; m = medium; w = weak

3.3.2 Infrarotspektren der Verbindungen $[(HSi)_4E_6]_n$

Diese Verbindungen zeigen im Infrarotspektrum nur wenige Absorptionsbanden. Dies läßt auf ein sehr symmetrisches Molekülgerüst schließen. Die Zuordnungsvorschläge der Banden erfolgt nach den vorher genannten Prinzipien:

Tabelle 7: Zuordnungsvorschläge für die IR-Schingungen der Verbindungen $[(HSi)_4E_6]_n$

$[(HSi)_4S_6]_n$		$[(HSi)_4Se_6]_n$	
Schwingung	Typ	Schwingung	Typ
2210 w	SiH-Valenz	2185 w	SiH-Valenz
778 s	SiH-Bend.	745 st	SiH-Bend
571 w			
523 s	SiS-Valenz		

Erläuterungen siehe Tabelle 6.

Die übrigen in den Spektren zu beobachtenden Banden werden durch die Hydrolyse der Verbindungen verursacht.

Es sind die Banden von Silizium-Sauerstoffverbindungen, wie der Vergleich mit den Spektren der Verbindungen $(HSiO_{1,5})_n$ n = 8, 19, 12, 14[42] zeigt. Die Intensität dieser Banden ist zu Beginn relativ schwach und steigt mit längeren Meßintervallen an.

4. Präparativer Teil

Die meisten verwendeten Substanzen sind bis auf wenige Ausnahmen *luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zum Teil auch mit Luft selbstentzündlich*. Daher wurden die Arbeiten, soweit möglich, an einer Vakuumapparatur mit Young-Hähnen durchgeführt. Die Arbeiten erfolgten mit den hierfür bekannten Techniken[194]. War keine Vakuumtechnik möglich, wurde in einer Glove-Box mit getrocknetem Argon als Schutzgas gearbeitet.

Die eingesetzten *Glasgeräte* wurden vor dem Gebrauch im Vakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb getrocknet.

Die *^{29}Si-NMR-Spektren* wurden auf einem Bruker 250 MHz-PFT-NMR-Gerät aufgenommen. Die *^{1}H-Breitbandentkopplung* wurde in der beschriebenen Inverse-Gated-Technik durchgeführt. Der RD zwischen den Pulsen wurde auf 120 Sekunden gesetzt, der Pulswinkel betrug 45°. Die Proben wurden in 10 mm Röhrchen mit Deuterobenzol-d_6 als Locksubstanz vermessen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan bezogen und in ppm angegeben*.

Die *^{1}H-NMR-Spektren* wurden auf einem Bruker 80 MHz-PFT- oder einem Bruker 250 MHz-PFT-NMR-Gerät in 5- oder 10 mm Röhrchen aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CS_2, als Locksubstanz Deuterobenzol-d_6 und als Standard Tetramethylsilan eingesetzt.

Die *^{77}Se-NMR-Spektren* wurden auf dem gleichen Gerät wie die ^{29}Si-NMR-Spektren in 10 mm Röhrchen mit CS_2 als Lösungsmittel und Deuterobenzol-d_6 als Locksubstanz vermessen. Alle Verschiebungen sind auf $(CH_3)_2Se$ bezogen.

Die *Infrarotspektren* wurden auf einem Perkin-Elmer Gitterphotospektrometer 325 und einem Bruker JFS 45 aufgenommen. *Flüssigkeiten* wurden je nach Dampfdruck als Gas oder Flüssigkeitsfilm aufgenommen. Für die Gasspektren wurde eine Gasküvette mit KBr-Scheiben und mit einer Länge von 10 cm verwendet. *Feststoffe* wurden zur Vermeidung von Hydrolyse in getrocknetem, entgastem Nujol aufgenommen**.

Die *Massenspektren* wurden auf einem Varian MAT-Massenspektrometer 4 oder 7 aufgenommen***.

Die *quantitativen Analysen* wurden an der mikroanalytischen Abteilung des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt****.

---

* Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich *Herrn Dipl.-Chem. R. Walz* und besonders *Herrn F. Behle*.

** Für die Aufnahme der Infrarotspektren danke ich *Frau Dr. M. Willert-Porada* und *Herrn G. Bollmann*.

*** Für die Aufnahme der Spektren danke ich *Herrn Meißner* und den Mitarbeitern der Service-Abteilung für Massenspektroskopie an der Ruhr-Universität Bochum.

**** Für die Durchführung der Analysen danke ich *Frau K. Bartholomäus*.

Zur Kennzeichnung der *Kopplung in den NMR-Spektren* wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: *S:* Singulett, *T:* Triplett, *Qa:* Quartett, *Qi:* Quintett, *Se:* Septett, *M:* Multiplett.

Für die *Intensitäten der Infrarotschwingungen* wurden folgende Abkürzungen benutzt: *vs:* very strong, *st:* strong, *m:* moderate, *w:* weak, *sh:* shoulder, *br:* broad.

In den Massenspektren sind die Intensitäten in Klammern hinter den Zuordnungsvorschlag gesetzt.

4.1 Ausgangsverbindungen*

Die verwendeten *Metallsulfide* wurden entweder nach G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band I und II, 3. Auflage, F. Enke Verlag Stuttgart 1975 hergestellt oder käuflich erworben.

$HSiCl_3$ wurde von der Firma Merck erworben und durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

m-Bromphenyltrichlorsilan

Die Darstellung erfolgt nach Yakubovich und Motsarev[185] aus Phenyltrichlorsilan und elementarem Brom mit Eisenspänen als Katalysator: In einem 1l-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr werden 211,5 g (1,0 mol) Phenyltrichlorsilan und 1 g Eisenspäne vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt. Dann werden langsam 168,0 g (1,05 mol) Br_2 zugetropft. Ist sämtliches Br_2 zugetropft und die HBr-Entwicklung beendet, so wird 12 h lang auf 100°C erhitzt. Anschließend wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Das m-Bromphenyltrichlorsilan ist eine farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 268,1 g (92,3% d. Th.)
Sdp: 106-8°C/6 mm; d_D^{20}: 1,6771

m-Bromphenylsilan

Die Darstellung erfolgt analog der von Benkeser, Landesmann und Foster[186] angegebenen Methode für die Synthese des Phenylsilans: In einem 4l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr und Tropftrichter werden 29,2 g (0,75 mol) $LiAlH_4$ in 1,5 l trockenem Diethylether aufgeschlämmt. Dann werden 290,5 g (1 mol) m-Bromphenyltrichlorsilan zugetropft, danach wird 14 h lang am Rückfluß erhitzt. Die Suspension wird auf ein Eis/verd. HCl-Gemisch geschüttet und die Etherphase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ether

* Die Verbindungen wurden anhand der angegebenen Literaturdaten identifiziert. Die Werte stimmen mit den Literaturwerten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Literaturstelle, der die Daten entnommen wurde, sind in eckigen Klammern angegeben.

ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird der Ether abgezogen und das Produkt bei 40 Torr abdestilliert.

Ausbeute: 153,4 g (82% d. Th.)
Sdp[187] : 102°C/40 Torr *F.P.* : 16°C
n_D^{20} : 1,5674 *d* : 1,378 g/cm^3

Diphenylsilan

Die Darstellung erfolgt auf gleichem Weg wie vorher beschrieben[186]. Allerdings geht man von 40 g (1,05 mol) $LiAlH_4$ in 1 l Diethylether aus und tropft 508 g (0,82 mol) Diphenyldichlorsilan zu.

Ausbeute: 250 g (68% d. Th.) *Sdp:* 75°C/0,5 Torr

Triphenylsilan

Die Substanz wird nach einer Vorschrift von H. Reynolds[188] aus Trichlorsilan und Phenylmagesiumbromid dargestellt: In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr und Tropftrichter werden 26,8 g (1,18 mol) Magnesium in 300 ml Diethylether vorgelegt. Dann werden 185 g (1,18 mol) Brombenzol zugetropft. Ist das Magnesium unter Bildung des Grignard-Reagenz aufgelöst, tropft man langsam eine Lösung von 53,3 g (0,39 mol) $HSiCl_3$ in 150 ml Diethylether zu. Das Gemisch wird unter starkem Rühren 24 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit 250 ml verd. HCl hydrolisiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt und die Etherphase über $MgSO_4$ getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und die leichtflüchtigen Produkte bei 10^{-3} Torr abgezogen. Anschließend wird bei 10^{-3} Torr destilliert.

Ausbeute: 64,2 g (63,2% d. Th.)
Sdp: 135-7°C/10^{-3} Torr *F.P.:* 24°C

Jodsilan

Zur Verbesserung der Ausbeute wird die Methode von Drake und Glavincevski[50] in einigen Punkten verändert: In eine ausgeheizten Glasbombe mit Young-Hahn werden 80 g (0,43 mol) m-Bromphenylsilan und 0,1 g AlJ_3 gefüllt. Die Glasbombe wird evakuiert, und es werden 53 g (0,41 mol) wasserfreies HJ aufkondensiert. Anschließend läßt man innerhalb von zwei Tagen auftauen und einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Der Bombeninhalt wird langsam durch drei Fallen (-30°C, -80°C, -196°C) fraktioniert. Die mittlere Falle enthält das farblose H_3SiJ. Die Identifizierung erfolgt über ^{1}H-NMR- und IR-Spektroskopie[178, 187].

Ausbeute: 57,41 g (85,2% d. Th.)
Sdp: 45,4°C *F.P.:* -57°C

^{1}H-NMR: δ = 3,44 $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 240,1 Hz
^{29}Si-NMR[166]: δ = -83,3 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 239,5 Hz

Dichlorsilan

Die Darstellung erfolgt nach M. Vongher[65] aus Diphenylsilan: In einen ausgeheizten V_2A-Autoklaven werden 25 g (0,14 mol) Diphenylsilan und 0,1 g $AlCl_3$ gefüllt. In den evakuierten Autoklaven werden 9,43 g (0,26 mol) wasserfreies HCl einkondensiert. Anschließend läßt man einen Tag bei 20°C stehen. Das Gemisch wird durch zwei Fallen (-196°C, -70°C) fraktioniert. In der kälteren Falle wird das reine H_2SiCl_2 aufgefangen. Die Identifizierung erfolgt durch IR-Spektroskopie[184].

Ausbeute: 13,19 g (96,3% d. Th.)
Sdp[190]: 8,3°C *F.P.:* -122°C

^{29}*Si-NMR[166]:* δ = -11,03 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 293 Hz

Dijodsilan

Dijodsilan wird nach Aylett und Ellis[191] aus Diphenylsilan mit HJ dargestellt: In einen ausgeheizten 300 ml V_2A-Autoklaven werden 15 g (81,4 mmol) Diphenylsilan eingefüllt. Dann werden 30 g (324 mmol) wasserfreies HJ in den Autoklaven einkondensiert. Man läßt auftauen und 24 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird durch fraktionierte Kondensation bei -30°C, -80°C und -196°C das Reaktionsgemisch getrennt. Bei -30°C wird das H_2SiJ_2 erhalten. Es ist eine farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 11,5 g (49,7% d. Th.)
Sdp: 150°C *F.P.: -1°C*

^{29}*Si-NMR[166]:* δ = -99,6 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 280,8 Hz
^{1}*H-NMR[192]:* δ = 4,0

Trijodsilan

$HSiJ_3$ wird analog der Darstellung von H_2SiJ_2 nach Aylett und Ellis[191] aus Triphenylsilan erhalten. Die von Ruff[143] angegebene Methode aus $HSi(NHC_6H_5)_3$ mit HJ ist durch den hohen Bedarf an HJ zu aufwendig.

In einem V_2A-Autoklaven werden 50 g (0,19 mol) Triphenylsilan und 0,1 g AlJ_3 gefüllt. In den evakuierten Autoklaven werden 78,7 g (0,61 mol) wasserfreies HJ kondensiert. Man läßt einen Tag bei 20°C stehen. Anschließend werden die flüchtigen Verbindungen abkondensiert. Die verbleibende Flüssigkeit wird unter Argon in einen Kolben gegossen und bei 10^{-3} Torr über einen Zincke-Aufsatz destilliert.

Reines $HSiJ_3$ ist eine farblose Flüssigkeit, die unter Lichteinwirkung Jod abscheidet.

Ausbeute: 64,3 g (82,6% d. Th.)
Sdp[143]: 110°C/10^{-3} Torr *F.P.:* 8°C

^{29}*Si-NMR[166]:* δ = -170,3 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 325,1 Hz
^{1}*H-NMR[192]:* δ = 4,49

Tribromsilan

In einen evakuierten V_2A-Autoklaven werden 45 g (0,17 mol) Triphenylsilan und 0,1 g $AlBr_3$ gefüllt und 57,0 g (0,71 mol) wasserfreies HBr aufkondensiert. Man läßt einen Tag bei 20°C stehen. Durch Kondensation über zwei Fallen (-196°C, -100°C) wird das HBr abgetrennt. Das Gemisch in der -100°C kalten Falle wird über eine Vigreux-Kolonne unter Argon destilliert. $HSiBr_3$ destilliert bei 109°C über. Die farblose Flüssigkeit ist an Luft selbstentzündlich.

Ausbeute: 43,5 g (93,6% d. Th.)
SdP[191]: 109°C *F.P.:* -73°C

^{29}*Si-NMR[166]:* δ = -43,3 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 357,1 Hz
^{1}*H-NMR[193]:* δ = 6,3

Disilathian

Die von H.J. Emeléus et al.[43] angewendete Darstellungsmethode wurde in einigen Punkten abgeändert, da größere Mengen des Disilathians benötigt wurden: In eine Glasbombe mit Young-Hahn werden 50,0 g (0,22 mol) gut getrocknetes HgS vorgelegt. Darauf werden 47,53 g (0,30 mol) H_3SiJ kondensiert. Das Gemisch wird innerhalb von zwei Tagen auf Raumtemperatur aufgetaut und einen Tag lang stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wird durch drei Kühlfallen (-196°C, -80°C, -40°C) fraktioniert kondensiert. Bei -80°C wird das $(H_3Si)_2S$ aufgefangen. Um H_3SiJ zu entfernen, wird in gleicher Reihenfolge erneut fraktioniert kondensiert.

Ausbeute: 11,81 g (83,2% d. Th.)
Sdp[43]: 58,8°C F.P.: *-70°C*

^{29}*Si-NMR[104]:* δ = -47,1 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 224 Hz
^{1}*H-NMR[88]:* δ = 4,35

Disilaselan

Die Darstellung erfolgt wie für das Disilathian beschrieben: Auf 32,0 g (0,11 mol) Ag_2Se werden 24,6 g (0,16 mol) H_3SiJ kondensiert. Das $(H_3Si)_2Se$ wird in der Falle mit -40°C aufgefangen und zur Reinigung erneut fraktioniert kondensiert.

Ausbeute: 8,25 g (74,2% d. Th.)
Sdp[43]: 85,2°C *F.P.:* -68°C

^{29}*Si-NMR[104]:* δ = -57,1 $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 225 Hz
^{1}*H-NMR[88]:* δ = 4,09 $^{2}J^{1}_{H\text{-}^{77}Se}$ = 14,9 Hz
^{77}*Se-NMR[81]:* δ = -666

Lithiumsilanthiolat, $LiSSiH_3$

Die Verbindung wird nach Craddock et al.[71] hergestellt: In einer gut ausgeheizten Glasbombe mit Young-Hahn werden unter Argon 1,36 g einer 15%igen Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (≙0,20 g oder 3,1 mmol n-Butyllithium) gefüllt. Anschließend wird mit flüssigem N_2 gekühlt, evakuiert und 0,35 g (3.7 mmol) $(H_3Si)_2S$ aufkondensiert. Innerhalb von 2,5 h wird auf -25°C aufgetaut. Es fällt ein weißer,

voluminöser Niederschlag aus. Es werden sämtliche flüchtigen Substanzen abkondensiert und über Nacht bei 20°C an der Vakuumlinie Lösungsmittelreste entfernt.

Ausbeute: 0,20 g (92%% d. Th.)

^{29}Si-NMR[71]: δ = -58,0 $J^{29}_{Si-^1H}$ = 200 Hz

^{1}H-NMR[71]: δ = 4,35

4.2 Reaktion von $LiSSiH_3$ mit H_2SiCl_2

Zu einer Aufschlämmung von 0,20 g (2,9 mmol) $LiSSiH_3$ in 1.34 g getrocknetem n-Hexan werden 0,15 g 1,5 mmol) H_2SiCl_2 kondensiert. Das Gemisch wird in 1,5 h von -95°C auf -25°C aufgetaut. Bereits nach wenigen Sekunden bei -95°C hatte sich der flockige, voluminöse Niederschlag des $LiSSiH_3$ in das feinkörnige, weiße LiCl umgewandelt. Die Lösung wurde vom Niederschlag abgefrittet. Das IR-Gasspektrum der leichter flüchtigen Produkte zeigte neben n-Hexan $(H_3Si)_2S$[182]. Nachdem das Lösungsmittel an der Vakuumlinie abgezogen worden war, verblieben 0,15 g einer weißen, zähen Flüssigkeit, die sich in CS_2 löst. Das ^{1}H-NMR zeigt als größtes Signal ein Singulett bei δ = 5,23, $J^1_{H-^{29}Si}$ = 259 Hz für $(H_2SiS)_3$[44] und als Nebenprodukt von ca. 10% ein Singulett bei δ =4,35, $J^1_{H-^{29}Si}$ = 224 Hz für $(H_3Si)_2S$[192]. Das Massenspektrum war das des $(H_2SiS)_3$[65].

Das $(H_2SiS)_3$ zeigte nach zwei und vier Wochen im ^{1}H-NMR keine Zersetzung in polymere Verbindungen.

4.3 Reaktion von $LiSSiH_3$ mit H_2SiJ_2

Die Umsetzung erfolgte wie vorher beschrieben. Es wurden 0,31 g (4,4 mmol) $LiSSiH_3$ und 0,63 g (2,2 mmol) H_2SiJ_2 eingesetzt. Die schwerflüchtigen Reaktionsrückstände konnten nicht frei von LiJ erhalten werden, da dieses sich in geringen Mengen in n-Hexan löst. In der Reaktion entstand neben $(H_3Si)_2S$ als Hauptprodukt $(H_2SiS)_3$, welches nach wenigen Tagen in $(H_2SiS)_n$ oligomerisierte.

4.4 Umsetzungen von $(H_3Si)_2S$ mit H_2SiCl_2

4.4.1 Darstellung von 1-Chlordisilathian und 1,3,5-Trisila-2,4-dithian

Um eine gute Ausbeute beider Verbindungen zu erhalten, wird ein molares Verhältnis von $(H_3Si)_2S$ zu H_2SiCl_2 kleiner als 2:1 eingesetzt.

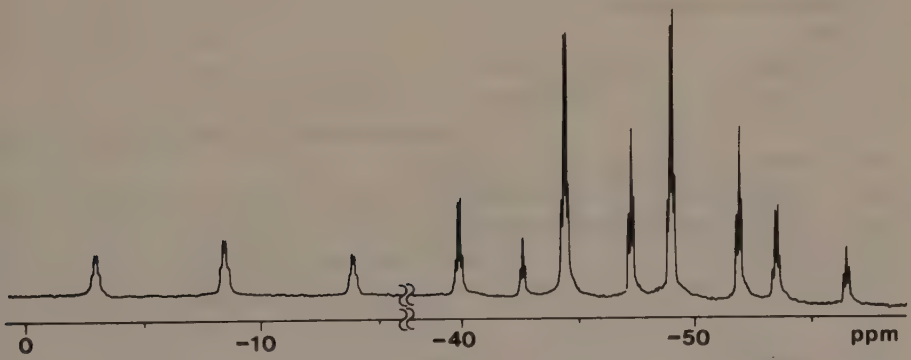
In eine Glasbombe mit Young-Hahn werden 4,06 g (43,1 mmol) $(H_3Si)_2S$ und 2,68 g (26,5 mmol) H_2SiCl_2 einkondensiert. Nach 21 Tagen zeigt das IR-Spektrum der Gasphase keine Konzentrationsänderung mehr für H_2SiCl_2 und H_3SiCl. Zur Aufarbeitung werden vier Umwegfallen mit Young-Hähnen hintereinander geschaltet. Kühlbadtemperaturen: *Glasbombe:* -10°C; *Falle 1:* –40°C; *Falle 2:* -78°C; *Falle 3:* -110°C; *Falle 4:* -196°C. Innerhalb von 12 h werden 3,61 g eines Gemisches von H_3SiCl, H_2SiCl_2 und $(H_3Si)_2S$ in Falle 4 aufgefangen. Aus der Glasbombe ist sämtliches H_3SiCl und H_2SiCl_2 entfernt. Zwischen Falle 2 und 3 wird die neue Falle 2a gesetzt. Kühlbadtemperaturen: *Glasbombe:* 0°C; *Falle 1:* -20°C; *Falle 2:* -50°C; *Falle 2a:* -100°C; *Falle 3:* -196°C. Die fraktionierte Kondensation erfolgt innerhalb von 30 h. *Glasbombe:* 0,07 g polymere Silane; *Falle 1:* 0,53 g $(H_2SiS)_3$; *Falle 2:* 0,43 g $(H_3SiS)_2SiH_2$; *Falle 2a:* 1,45 g Gemisch aus $H_2ClSiSSiH_3/(H_3Si)_2S$; *Falle 3:* 0,65 g $(H_3Si)_2S$.

1-Chlordisilathian

^{29}Si-NMR:

δ_{H_2Si} = - 8,5 (T von Qa) $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 270,4 Hz $^3J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 5,3 Hz

δ_{H_3Si} = -49,6 (Qa von T) $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 229,7 Hz $^3J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 4,9 Hz

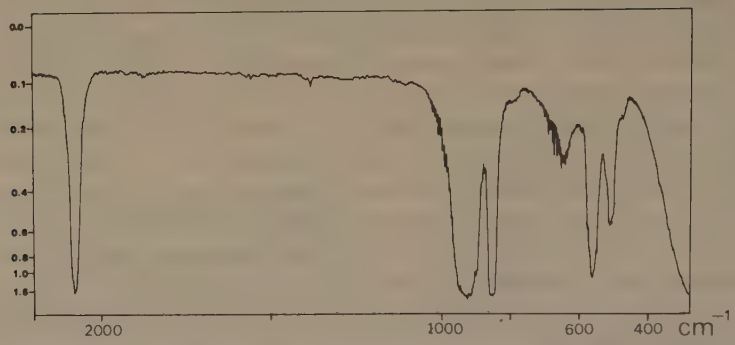


^{1}H-NMR:

δ_{H_3Si} = 4,14 (T) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,68 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 229 Hz

δ_{H_2Si} = 5,31 (Qa) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,58 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 269 Hz

IR-Spektrum (10 cm Gasküvette, KBr-Scheiben, 8 Torr):



2190 vs *(SiH)*; 927 vs *(SiH)*; 650 w *(SiH_3)*; 562 st *(SiCl)*; 512 m *(StS)*; 508 m *(SiS)*.

Massenspektrum: 128 M^+ (100); 97 H_2SiClS^+ (41); 65 H_2SiCl^+ (49); 63 H_3SiS^+ (95).

Eine Dampfdruckkurve konnte nicht aufgenommen werden.

Die Verbindung zersetzt sich nach:

$$(H_3Si)_2S + H_2SiCl\text{–}S\text{-}SiH_3 \longrightarrow (H_3SiS)_2SiH_2 + H_3SiCl$$

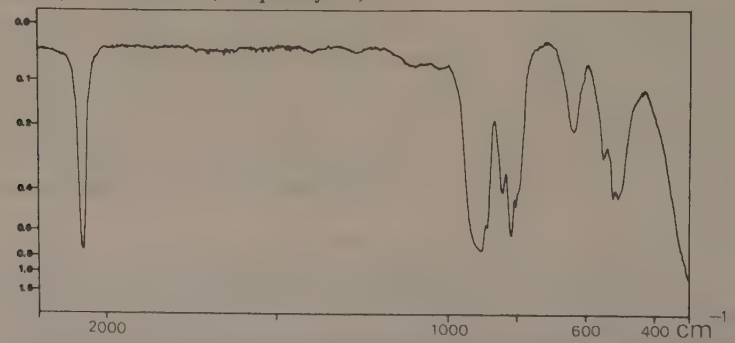
1,3,5-Trisila-2,4-dithiasilan

^{1}H-NMR:

δ_{H_3Si} = 4,18 (T) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,59 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 228 Hz

δ_{H_2Si} = 5,14 (Se) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,56 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 252 Hz

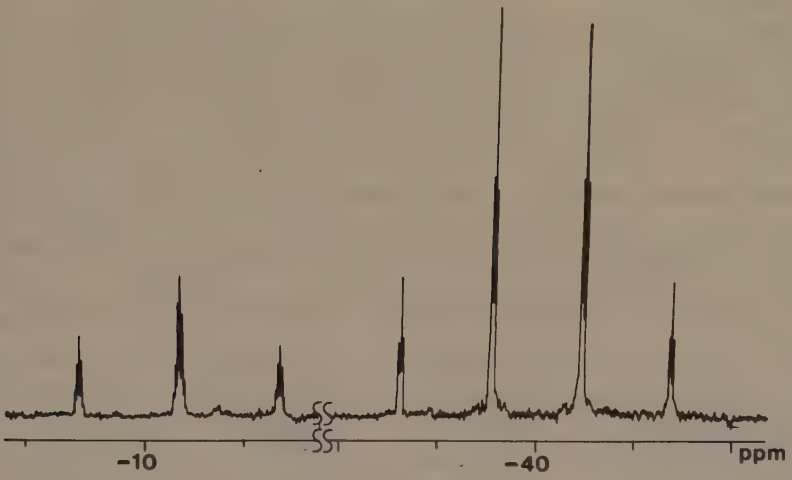
IR-Spektrum (KBr-Scheiben, Kapillarfilm):



2170 vs *(SiH)*; 905 vs *(SiH_3)*; 885 st *(SiH_3)*; 842, 817, 805 m *(SiH_2)*; 635 w *(SiH_3)*; 550, 520, 510 m *(SiS)*.

^{29}Si-NMR:

δ_{H_2Si} = -11,6 (T von Se)	$J^{29}_{Si}{}^{1}_{H}$ = 251,5 Hz	$^{3}J^{29}_{Si}{}^{1}_{H}$ = 4,8 Hz
δ_{H_3Si} = -49,8 (Qa von T)	$J^{29}_{Si}{}^{1}_{H}$ = 227,9 Hz	$^{3}J^{29}_{Si}{}^{1}_{H}$ = 4,9 Hz



Massenspektrum: 156 M^+ (22), 125 $H_5Si_2S_2^+$ (100), 123 $H_3Si_2S_2^+$ (96), 92 $H_4Si_2S^+$ (54), 63 H_3SiS^+ (50), 61 $HSiS^+$ (39), 31 H_3Si^+ (53).
Schmelzpunkt: -53°C
P bei 20°C = <1 Torr

4.4.2 Untersuchung des Reaktionsablaufs

Diese Reaktionen wurden entweder in Glasbomben mit Young-Hahn, 10 mm NMR-Röhrchen mit Young-Hahn oder in abgeschmolzenen 10 mm NMR-Röhrchen durchgeführt. Den NMR-Proben wurden jeweils ca. 5 Vol.% Deuterobenzol-d_6 und Tetramethylsilan zugesetzt. Wenn durchgeführt, erfolgte die Aufarbeitung wie unter 4.4.1 beschrieben.

Durch die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion an $(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$-Gemischen folgender molarer Zusammensetzungen untersucht: *$(H_3SiS)_2/H_2SiCl_2$:* 3,06; 2,03; 1,73; 1,63; 1,49; 1,23; 0,96.

Die Spektren zeigen neben $(H_3Si)_2S$ H_2SiCl–S-SiH_2 und $(H_3SiS)_2SiH_2$. Für $(H_2SiS)_3$ werden nur geringfügige Signale beobachtet. Ein Teil der Gemische wurde zur Kontrolle aufgearbeitet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Tabelle ist nach

der molaren Konzentration der H_2Si-Gruppe aufgeschlüsselt. Die Angaben erfolgen in Prozent, die eingesetzte H_2SiCl_2-Konzentration wird gleich 100% gesetzt.

$(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$	3,06	2,03	1,73	0,96
H_2Si in $(H_3SiS)_2SiH_2$	22,6%	27,1%	27,4%	28,3%
H_2Si in $(H_2SiS)_3$	67,5%	54,1%	43,4%	18,9%
Rest H_2Si	10%	19%	29%	53%

In der letzten Zeile sind die im H_2SiCl–S-SiH_3 enthaltenen H_2Si-Gruppen erfaßt.

Die Gemische, in denen die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bei 60°C untersucht wurden, wiesen ein molares Verhältnis $(H_3Si)_2S/H_2SiCl_2$ von 2:1 auf. Es wurde folgende Zusammensetzung gefunden, bezogen auf H_2SiCl_2 als 100%:

Reaktionszeit	6 Tage	12 Tage
H_2Si in $(H_3SiS)_2SiH_2$	51,2%	23,3%
H_2Si in $(H_2SiS)_3$	43,8%	69,9%
Rest H_2Si	5%	7%

In diesen Reaktionen konnte kein H_2ClSi–S-SiH_3 nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse werden in 2.1.4.2 diskutiert.

4.4.3 Thermolyse des 1,3,5-Trisila-2,4-dithians

Zur Thermolyse werden 0,267 g (1,7 mmol) $(H_3SiS)_2SiH_2$ in ein 10 mm NMR-Röhrchen mit Young-Hahn kondensiert. Dazu werden 1 ml Deuterobenzol-d_6 und 0,1 mmol Tetramethylsilan kondensiert.

Bei 20°C zeigt die Probe innerhalb einer Woche keine Veränderung.

Die Thermolyse wird jeweils 32 h bei 60°C durchgeführt. Die Meßzeit betrug für jeden Durchgang 16 h. Die Diskussion der ^{29}Si-NMR-Spektren erfolgt in 2.1.4.3.

4.5 Umsetzungen von $(H_3Si)_2Se$ mit H_2SiCl_2

Die Reaktionen wurden in 10 mm NMR-Röhrchen mit Young-Hahn durchgeführt. Die Proben wurden mit ca. 5 Vol.% Deuterobenzol-d_6 und ca. 0,1 mmol Tetramethylsilan versetzt.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit erfolgte an $(H_3Si)_2Se/H_2SiCl_2$-Gemischen folgender Molverhältnisse: *$(H_3Si)_2Se/H_2SiCl_2$:* 2,13; 2,02; 1,69; 1,06.

In diesen Reaktionen wurde die Gleichgewichtseinstellung nach 35-40 Tagen beobachtet.

Die nicht aufgearbeiteten Reaktionsgemische enhielten neben den Ausgangsverbindungen H_3SiCl, H_2SiCl-Se-SiH_3, $(H_3SiSe)_2SiH_2$ und Silaselane mit größerer Kettenlänge. $(H_2SiSe)_3$ wurde nur in geringen Mengen (<5%) gefunden. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Kondensation in vier Umwegfallen mit Young-Hahn. Kühlbadtemperaturen: *NMR-Röhrchen:* 0°C; *Falle 1:* -30°C; *Falle 2:* -70°C; *Falle 3:* -100°C; *Falle 4:* -196°C. Nach 8 Stunden werden in den Fallen folgende Produkte gefunden:
Falle 4: H_3SiCl; *Falle 3:* H_3SiCl und H_2SiCl_2; *Falle 2:* $(H_3Si)_2Se$; *Falle 1:* $(H_3Si)_2Se$ und C_6D_6.

In den NMR-Röhrchen verbleiben neben $(H_3Si)_2Se$ die nicht kondensierbaren Verbindungen $(H_3SiSe)_2SiH_2$ und Silaselane größerer Kettenlänge.

Weitere fraktionierte Kondensation unter diesen Bedingungen oder einer Probentemperatur von 20°C ergibt an flüchtigen Produkten reines $(H_3Si)_2Se$. Im NMR-Röhrchen sind die Reaktionsprodukte $(H_2SiSe)_3$ und andere nicht kondensierbare Silaselane. Nimmt man in diesem Gemisch die H_3Si-Konzentration als gering an, so sind 80-90% des eingesetzten H_2SiCl_2 abreagiert. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt $(H_2SiSe)_3$ als Hauptprodukt (Abb. 4 in Abschn. 2.1.4.1).

Bei 60°C Reaktionstemperatur wird das Gleichgewicht bereits nach drei Tagen erreicht. Die Aufarbeitung zeigt die gleichen Ergebnisse.

Durch die NMR- und Massenspektroskopie wurden die folgenden Silaselane identifiziert:

1-Chlordisilaselan

^{29}Si-NMR:

δ_{H_2Si} = -15,3 (T von Qa) $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 273,4 Hz $^3J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 5 Hz
δ_{H_3Si} = -58,1 (Qa von T) $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 234,6 Hz $^3J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 4 Hz

^{1}H-NMR:

δ_{H_3Si} = 3,83 (T) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,70 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 234 Hz
δ_{H_2Si} = 5,11 (Qa) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,71 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 273 Hz

^{77}Se-NMR:

δ = -403,8 $^2J^{77}_{Se\text{-}^1H(H_3Si)}$ = 16,5 Hz $^2J^{77}_{Se\text{-}^1H(H_2Si)}$ = 18,5 Hz

IR-Spektrum: 845 m (H_2Si)

1,3,5-Trisila-2,4-diselan

^{29}Si-NMR:

δ_{H_2Si} = -28,2 (T von Se) $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 251,5 Hz $^3J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 4,9 Hz

δ_{H_3Si} = -57,4 (Qa von T) $J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 227,5 Hz $^3J^{29}_{Si\text{-}^1H}$ = 4,3 Hz

^1H-NMR:

δ_{H_3Si} = 4,14 (T) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,61 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 227,5 Hz

δ_{H_2Si} = 5,05 (Se) $^4J^1_{H\text{-}^1H}$ = 0,61 Hz $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 249,0 Hz

^{77}Se-NMR:

δ = -505,5 (M) $^2J^{77}_{Se\text{-}^1H(H_3Si)}$ = 15,5 Hz $^2J^{77}_{Se\text{-}^1H(H_2Si)}$ = 19 Hz

Massenspektrum:

252 M^+ (11); 219 $H_3Si_2Se_2^+$ (20); 141 $H_5Si_2Se^+$ (56); 137 $H_2Si_2Se^+$ (66); 110 H_2SiSe^+ (100); 31 H_3Si^+ (48).

4.6 Umsetzungen der Trihalogensilane mit Metallsulfiden

4.6.1 $HSiCl_3$ und Metallsulfid

Als Reaktionsgefäß wurde eine Glasbombe mit Young-Hahn und Magnetrührstab verwendet. Die Metallsulfide wurden unter Argon eingefüllt. In das evakuierte Gefäß wurden das Lösungsmittel und $HSiCl_3$ kondensiert. Das Molverhältnis $HSiCl_3$/ Metallsulfid betrug 2:3.

Die Umsetzungsversuche wurden mit Na_2S, Li_2S, Ag_2S, HgS und PbS durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Benzol, CCl_4 und CS_2 eingesetzt. Die Temperaturen variierten zwischen 20°C und 200°C. Die Versuche wurden nach 7 Tagen abgebrochen. Die eingesetzte $HSiCl_3$-Menge wurde jeweils durch fraktionierte Kondensation zurückgewonnen.

4.6.2 $HSiBr_3$ und Alkalimetallsulfide (Na_2S, Li_2S)

Die Umsetzungen fanden in einer Glasbombe mit Young-Hahn und Magnetrührstab statt. Die Alkalimetallsulfide wurden unter Argon eingefüllt. In die evakuierte Glasbombe wurden Benzol und $HSiBr_3$ kondensiert. Das Molverhältnis $HSiBr_3$/Sulfid betrug 2:3. Innerhalb von 7 Tagen fand bei 20°C und bei 100°C keine Reaktion statt. Das eingesetzte $HSiBr_3$ konnte durch fraktionierte Kondensation zurückgewonnen werden.

4.6.3 $HSiBr_3$ und HgS

In eine Glasbombe mit Young-Hahn und Magnetrührstab werden unter Argon 6,33 g (27,21 mmol) HgS eingefüllt und 4,51 g (16,78 mmol) $HSiBr_3$ und 56,13 g Benzol kondensiert. Nach drei Tagen bei 80°C hat sich die Farbe der Suspension von schwarz in ein helles, milchiges Grau aufgehellt. Vom Niederschlag wird abgefrittet, und das Benzol unter Argon abdestilliert. Zurück bleiben 1,74 g einer weißen, zähen Flüssigkeit, die nicht in Benzol, CS_2, Cloroform und Pentan löslich ist. Das Massenspektrum zeigt zwischen 28 und 500 eine nicht zu überschauende Zahl von Signalen.

4.6.4 $HSiJ_3$ und Na_2S, Li_2S und Ag_2S

Reaktionsgefäß war eine Glasbombe mit Young-Hahn und Magnetrührstab. $HSiJ_3$ und Metallsulfid wurden unter Argon im Molverhältnis 2:3 eingefüllt. Benzol wurde einkondensiert. Nach drei Tagen bei 80°C wurde das eingesetzte $HSiJ_3$ vom abgefritteten Niederschlag und abdestillierten Benzol zurückerhalten.

4.6.5 $HSiJ_3$ und PbS

Reaktionsgefäß ist eine Glasbombe mit eingeschmolzener Fritte G4, Young-Hahn und Magnetrührstab. Unter Argon werden 20,14 g (84,2 mmol) PbS, 21,81 g (53,2 mmol) $HSiJ_3$ und 60 ml Benzol eingefüllt. Das Gefäß wird evakuiert und das Gemisch 18 Tage lang bei 85°C gerührt. Die Frabe wechselt von schwarz noch grüngelb. Die Lösung wird abgefrittet und das Benzol abgezogen. Zurück bleiben 6,44 g einer weißlichen, leicht rötlichen Substanz. Die CS_2-Lösung zeigt zwischen $\delta^{29}Si$ = -25 und $\delta^{29}Si$ = -40 einen breiten Signalberg. Daneben werden bei $\delta^{29}Si$ = -82 H_3SiJ[166], bei $\delta^{29}Si$ = -92 H_2SiJ_2[166], bei $\delta^{29}Si$ = -179 $HSiJ_3$[166] und bei $\delta^{29}Si$ = -352 SiJ_4[166] gefunden.

4.6.6 $HSiJ_3$ und HgS

Die Reaktion wird in eine Glasbombe mit Young-Hahn und Magnetrührstab durchgeführt. Unter Argon werden 8,34 g (35,85 mmol) HgS, 30 ml Benzol und 10,79 g (26,33 mmol) $HSiJ_3$ eingefüllt. Die evakuierte Glasbombe wird 24 h lang auf 80°C erhitzt. Es wird rotes HgJ_2 gebildet, und ein weißer Niederschlag fällt aus. Das Benzol wird abgefrittet und die weiße Komponente durch Extraktion mit Methyljodid von HgJ_2 gereinigt. Hierzu wird die Fritte mit dem Reaktionsrückstand am unteren Ende mit einem 50 ml Kolben mit 25 ml Methyljodid versehen und die apparatur

evakuiert. Das Methyljodid wird anschließend abwechselnd geheizt und gekühlt, bis das Lösungsmittel sämtiches HgJ_2 extrahiert hat. Die weiße, poröse Substanz wird unter Argon gemörsert und restliches Methyljodid im Vakuum entfernt. Es bleiben 1,84 g zurück. Die Verbindung ist in organische Lösungsmitteln unlöslich und zeigt bis 500°C in einer Quarzampulle keine Veränderung.

Im Massenspektrum werden bei 25°C $(H_3Si)_2S$, HJ und HSiS-Fragmente gefunden. Bei Temperaturen bis 400°C treten nur noch das HSiS-Fragment und Quecksilber auf. Das IR-Spektrum der Substanz als Nujol-Verreibung zeigt folgende Banden: 2200 m, br (SiH); 1154, 1107 st, br (SiO); 810 st, br (SiH); 500 st, br (SiS).

Die Solvolyse in Ethanol ergibt H_2S, in Natronlauge H_2.

Analyse:	H
ber. (für $HSiS_{1,5})_n$	: 1,2
gef.	: 1,5

4.7 Umsetzungen von $(H_3Si)_2S$ mit $HSiCl_3$

4.7.1 Reaktion bei 120°C

In eine Glasbombe mit Young-Hahn werden 1,34 g (14,21 mmol) $(H_3Si)_2S$ und 1,28 g (9,47 mmol) $HSiCl_3$ einkondensiert. Das Gemisch wird auf 120°C geheizt. Die Kontrolle der Reaktion durch die IR-Spektroskopie in der Gasphase zeigt ein Verschwinden des $HSiCl_3$ mit gleichzeitiger Zunahme von H_3SiCl, H_2SiCl_2 und $SiCl_4$ an. Die IR-Spektren werden in Abständen von 24 h aufgenommen, die Clorsilane nach [177] identifiziert. Nach 14 Tagen werden 1,97 g eines Gemisches aus H_3SiCl, H_2SiCl_2, $SiCl_4$ und $(H_3Si)_2S$ abkondensiert. Zurück bleiben 0,62 g einer farblosen, wachsartigen Substanz. Das Massenspektrum zeigt ein Polymer der Form $(H_2SiS)_n$ $n>10$.

4.7.2 Darstellung des $[(HSi)_4S_6]_n$

In eine Glasbombe mit Young-Hahn wird unter Argon 0,01 g sublimiertes $AlCl_3$ gefüllt. Das $AlCl_3$ wird an der Vakuumlinie vorsichtig aufgeheizt, bis es farblos ist und zu sublimieren beginnt. Dann werden 3,180 g (40,91 mmol) $(H_3Si)_2S$ und 3,593 g (26,52 mmol) $HSiCl_3$ in die Glasbombe kondensiert. Nach 14 Tagen bei 20°C zeigt das IR-Spektrum der Gasphase reines H_3SiCl[177] ohne $HSiCl_3$]177]. Gleichzeitig ist ein feinkristalliner weißer Niederschlag ausgefallen.

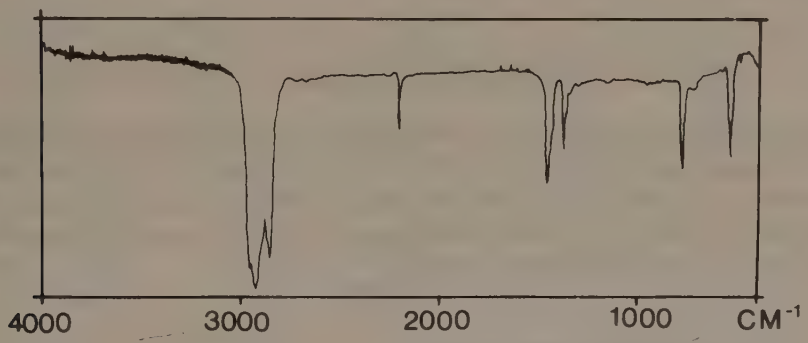
Die Glasbombe wird im Eisbad gekühlt, und die bei dieser Temperatur flüchtigen Silane H_3SiCl, $HSiCl_3$ und $(H_3Si)_2S$ werden abgezogen. Es werden 3,950 g des Silangemisches erhalten. In der Glasbombe bleiben eine farblose, schaumartig zähe Substanz und der weiße Niederschlag zurück. Auf diese Reaktionsrückstände werden 5 ml CS_2 kondensiert, 24 h auf 80°C erhitzt, wobei die schaumartige Substanz in Lösung geht, und anschließend langsam abgekühlt. Aus der Lösung fallen zusätzlich zur unlöslichen Komponente farblose in CS_2 unlösliche Kristalle aus. Die Lösung wird von den Kristallen abdekantiert und der Vorgang zur Reinigung dreimal wiederholt. Anschließend werden die Kristale 24 h lang bei 100°C an der Vakuumlinie von restlichem CS_2 befreit.
Ausbeute: 0,561 g (27,5% bezogen auf $HSiCl_3$)

Die Verbindung wird nur von CS_2 in geringer Menge gelöst. Ein Schmelz- und Sublimationspunkt wird nicht beobachtet. Oberhalb von 350°C beginnt sich die Substanz unter Abgabe von H_2S zu zersetzen. In der Solvolyse mit Ethanol entsteht H_2S, mit Natronlauge H_2.

^{1}H-NMR: $\delta = 5{,}78$ $\quad J^1_{H\text{-}^{29}Si} = 291$ Hz

Das Spektrum wurde in einer gesättigten CS_2-Lösung aufgenommen (Standard: Benzol, δ: 7,16).

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung):



2210 w (SiH); 778 s (SiH); 571 w; 523 s (SiS).

Massenspektrum:
308 M^+ (100); 247 $H_3Si_3S_5^+$ (20); 215 $H_3Si_3S_4^+$ (34); 155 $H_3Si_2S_3^+$ (22); 121 HSi_2S^+ (18); 61 $HSiS^+$ (25); 33 HS^+ (65).

Analyse:	Si	H
ber.:	37,4	1,3
gef.:	35,6	1,4
	35,9	1,2

Ein Pulverröntgendiagramm wurde nach dem Guinierverfahren mit der Cu-K_α-Strahlung der Wellenlänge λ = 1,54051 Å aufgenommen. Das System wurde *orthorhombisch* indiziert*:

a = 13,329 Å b = 13,002 Å c = 11,977 Å

4.7.3 Reaktion von $(H_3Si)_2S$ mit $AlCl_3$/HCl

In eine Glasbombe mit Young-Hahn wird unter Argon 0,03 g gelbes $AlCl_3$ eingefüllt. Anschließend werden 0,87 g (9,23 mmol) $(H_3Si)_2S$ aufkondensiert. Die Reaktion beginnt unterhalb -78°C. Nach 10 Minuten ist eine zähe farblose Substanz entstanden. Im IR-Spektrum der Gasphase tritt reines SiH_4[177] auf. Es werden 0,32 g (1,0 mmol) SiH_4 erhalten. In der Glasbombe verbleiben 0,50 g CS_2-löslicher Reaktionsrückstand.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwischen 5 und 5,3 ppm ein breites Signal, in dem bei 5,2 ppm ein scharfes, intensitätsstarkes Singulett des $(H_2SiS)_3$[44] mit $J^1_{H\text{-}^{29}Si}$ = 258,8 Hz auftritt. Das Massenspektrum zeigt ein Oligomerengemisch der Zusammensetzung $(H_2SiS)_n$.

Die Reaktion verläuft in Gegenwart von $HSiCl_3$ in gleicher Weise, das $HSiCl_3$ wird in der eingesetzten Menge zurückerhalten.

4.7.4 Umsetzungen von $(H_3Si)_2S$/$HSiCl_3$-Gemischen mit $FeCl_3$ oder Al_2O_3

Die Umsetzungsversuche wurden in Glasbomben mit Young-Hahn durchgeführt. Unter Argon wurden jeweils o,1 g $FeCl_3$ oder Al_2O_3 eingefüllt. $(H_3Si)_2S$ und $HSiCl_3$ wurden dann im Molverhältnis 3:2 einkondensiert. Nach mehreren Wochen bei 20°C und 60°C wurden die Ausgangsverbindungen in den eingesetzten Mengen durch fraktionierte Kondensation zurückerhalten.

4.8 Darstellung des $[(HSi)_4Se_6]_n$

In eine Glasbombe mit Young-Hahn werden unter Argon 0,03 g sublimiertes $AlCl_3$ gefüllt und vorsichtig bis zur beginnenden Sublimation aufgeheizt. Anschließend werden 4,822 g (33,75 mmol) $(H_3Si)_2Se$ und 3,005 g (22,15 mmol) $HSiCl_3$ einkon-

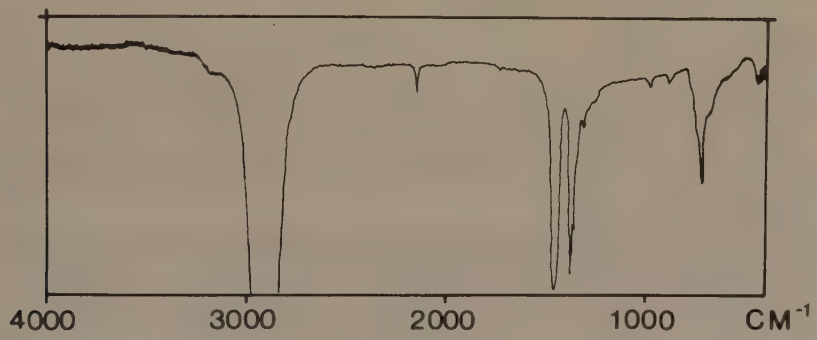
---

* Für die Durchführung und Berechnung danke ich *Herrn Dipl.-Chem. K. Volkmar*, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Arbeitgruppe Festkörperchemie, Ruhr-Universität Bochum.

densiert. Nach 14 Tagen wird wie unter 4.7.2 beschrieben aufgearbeitet. Das $[(HSi)_4Se_6]_n$ wird als feines, weißes Pulver erhalten.
Ausbeute: 1,076 g (32,9% bezogen auf $HSiCl_3$)

Die Löslichkeit in CS_2 und anderen Lösungsmitteln ist geringer als für die Schwefelverbindung. Die Verbindung besitzt keinen Schmelz- oder Sublimationspunkt. Oberhalb von 270°C setzt thermische Zersetzung zu H_2Se ein.

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung):



2185 w (SiH); 745 st (SiH).

Massenspektrum:
593 M^+ (100); 514 $H_4Si_4Se_5^+$ (18); 493 $H_3Si_3Se_5^+$ (13); 404 $H_2Si_3Se_4^+$ (65); 375 $HSi_2Se_4^+$ (14); 297 $H_3Si_2Se_3^+$ (77); 217 $H_2SiSe_2^+$ (72); 189 $HSiSe_2^+$ (38); 109 $HSiSe^+$ (32).

Es sind nur die größten Signale der zugehörigen Isotopenverteilung aufgeführt. Die Verteilungsmuster stimmen mit den Berechnungen überein[195].

Analyse:	Si	H
ber.:	18,9	0,7
gef.:	19,1	0,8
	17,2	0,9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Silathiane und Silaselane der allgemeinen Zusammensetzung $H_2SiCl–E-SiH_3$, $(H_3SiE)_2SiH_2$ und $[(HSi)_4E_6]_n$ snthetisiert. Die ersten beiden Verbindungsgruppen besitzen lineare Struktur. Die spektroskopischen Untersuchungen für die Verbindungen $[(HSi)_4E_6]_n$ weisen auf ein adamantanoides Gerüst hin. Neue lineare Silachalkogenide wurden durch die Reaktion der Disilachalkogenide mit Dichlorsilan erhalten. Für diese Reaktion wurde der folgende Reaktionsverlauf gefunden:

1) $(H_3Si)_2E + H_2SiCl_2 \longrightarrow H_2SiCl–E-SiH_3 + H_3SiCl$
2) $H_2SiCl–E-SiH_3 + (H_3Si)_2E \longrightarrow (H_3SiE)_2SiH_2 + H_3SiCl$
3) $(H_3SiE)_2SiH_2 \longrightarrow (H_2SiE)_3 + (H_3Si)_2E$

Daraus konnten die Silathiane 1-Chlordisilathian und 1,3,5-Trisila-2,4-ditian isoliert und charakterisiert werden.

Die Silaselane 1-Chlordisilaselan und 1,3,5-Trisila-2,4-diselan sind nur im Reaktionsgemisch stabil und wurden darin charakterisiert.

Für die Reaktionen 1) und 2) wird ein Reaktionsmechanismus postuliert.

Die Reaktion 3) wurde durch die Thermolyse des 1,3,5-Trisila-2,4-dithians näher untersucht. Für die Bildung des Cyclotri(silachalkogenids) werden als Zwischenstufen längerkettige Silachalkogenide gefunden. Für die Reaktion wird folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:

$$(H_3SiE)_2SiH_2 \longrightarrow (H_3Si)(ESiH_2)_n(ESiH_3) + (H_3Si)_2E$$
$$\longrightarrow (H_3Si)(ESiH_2)_m(ESiH_3) + (H_3Si)_2E$$
$$\longrightarrow (H_2SiE)_3 + (H_3Si)_2E$$
$$m>n$$

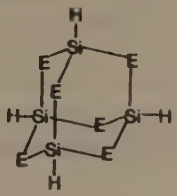
Die Darstellung adamantanoider Silachalkogenide wurde auf zwei Wegen versucht:

a) Reaktion von Trihalogensilanen mit Metallsulfiden
In diesen Reaktionen wurde nur aus der Reaktion von Trijodsilan mit Quecksilbersulfid ein Silathian erhalten.

$$HSiJ_3 + HgS \xrightarrow{80°C} HgJ_2 + (HSiS_{1,5})_n$$

Das Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $(HSiS_{1,5})_n$ ist ein Polymer. Die physikalischen Analysendaten lassen eine Raumnetzstruktur vermuten.

b) Reaktion von Trichlorsilan mit Disilachalkogeniden
In Gegenwart von Aluminiumtrichlorid erhält man in diesen Umsetzungen kristalline Verbindungen der Zusammensetzung $(HSi)_4E_{6n}$.

$$HSiCl_3 + (H_3Si)_2E \xrightarrow[14\ Tage]{AlCl_3} \text{  } + H_3SiCl$$

Die Röntgenstrukturanalyse des $(HSi)_4S_6$ zeigt, daß es sich bei diesen Substanzen um die gesuchten monomeren Tetrasilahexachalkogenadamantane handelt.

Der Reaktionsverlauf der Synthesen wurde durch die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie verfolgt.

Die neu dargestellten Verbindungen wurden soweit möglich mit Hilfe der ^{29}Si-, ^{1}H- und ^{77}Se-NMR-Spektroskopie, der Massenspektroskopie und der Infrarotspektroskopie identifiziert.

Literaturverzeichnis

1) *Silizium, Schwefel, Phosphate*, IUPAC Colloquium Münster (2.-6. Sept. 1954); Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim (1955)
2) F. Liebau, *Z. Naturforsch. 49A*, 481 (1962)
3) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 3rd Edn (1962)
4) H.H. Emmons, P. Hellmhold, S. Möhlenrich, *Z. Chem. 15*, 249 (1975)
5) W. Noll, *Chemie und Technologie der Silikone*, 1968, Verlag Chemie, Weinheim Deutschland
6) A.E. Beezer, C.T. Mortimer, *J. Chem. Soc. A 1966*, 514
7) J.A. Connor, G. Finney, G.J. Leigh, R.N. Hazeldine, R.J. Robinson, R.D. Sidgwick, R.F. Simmons, *Chem. Comm. 1966*, 178
8) T.L. Cottrel, *Strength of Chemical Bonds*, Butterworth, London 2nd Edn, 1958
9) H.H.Jaffé, *J. Phys. Chem. 58*, 185 (1954)
10) D.P. Craig, A. Maccoll, R.S. Nyholm, L.E. Orgel, L.E. Sutton, *J. Chem. Soc. 1954*, 332
11) P.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc. 72*, 4493 (1950)
12) P.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc. 77*, 884 (1955)
13) A.N. Egarochkin, N.S. Vyazankin, N.S. Ostasheva, O.V. Kuzin, N.S. Nametkin, J.F. Kovalev, M.G. Voronkov, *J. Organometal. Chem. 59*, 117 (1973)
14) A.J. Barry, J.W. Wilkery, Dow Corning *A.P. 2465188 (27.3.1948)*
15) G.A. Russel, K.L. Nagpal, *Tetrahedron Letters 1961*, 421
16) D.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc. 68*, 356 (1946)
17) M.G. Voronkov, Z.J. Schabarova, *J. Gen. Chem. USSR 29*, 1501 (1959)
18) V.E. Shkover, Yu.T. Struchkov, *Russ. Chem. Rev. 49*, 272 (1981)
19) Armitage, *Inorganic Rings and Cages*, Arnold London, 1972
20) A.G. Graydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Verlag Chapman Hall, London 1953
21) H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc. 85*, 236 (1963)
22) A. Hass, *Angew. Chem. 77*, 1066 (1965)
23) A.N. Egorochkin, S.Ya. Korshev, *Russ. Chem. Rev. 49*, 820 (1980)
24) A. Haas, *The Silicon Sulfur Bond*, In: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry* (A. Senning, Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 6
25) H.H. Emmons, P. Hellmold, S. Möhlenrich, *Z. Chem. 16*, 249 (1975)
26) H. Bürger, U. Götze, *Inorg. Nucl. Chem. Letters 3*, 549 (1967)
27) K.A. Adrianov, J. Haiduc, L.M. Kahananashvilli, *Russ. Chem. Rev. 32*, 243 (1963)
28) E.W. Abel, D.A. Armitage, *Adv. Organomet. Chem. 5*, 1 (1967)
29) D. Brandes, *J. Organomet. Chem. Libr., 1979*, 257

30) S. Pawlenko in: *Houben-Weyl Band XIII/5, Organosiliziumverbindungen*, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1980, S.212
31) V.F. Mirnov, T.K. Gar, N.S. Fedotor, G.E. Evert, *Russ. Chem. Rev. 50*, 262 (1961)
32) A. Haas, R. Hitze in: A. Senning (Hrsg.), *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 4*, Marcel Dekker, New York 1982, S. 1
33) E. Karankoyunlu, D. Brandes, *Chemiker-Ztg. 100*, 441 (1976)
34) A.P. Altshuller, L. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc. 77*, 272 (1955)
35) E.A.V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, in: *Inorganic Chemistry* (H. Taube, A.G. Maddock, Hrsg.), Pergamon Press Oxford, 1963
36) E.W. Abel, *J. Chem. Soc. 1961*, 4933
37) A.G. McDiarmid, T. Yoshioko, *Inorg. Nucl. Chem. Letters 5*, 69 (1969)
38) H.J. Campbell-Ferguson, *J. Inorg. Nucl. Chem. 27*, 2127 (1965)
39) D.C. Bailey, E.R. York, Union Carbide Corp., *US 2810628* (1957)
40) C. Fisher, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem. 367*, 233 (1969)
41) R. Müller, R. Köhne, S. Sliwinski, *J. Prakt. Chem. 9*, 17 (1959)
42) C.L. Frye, W.T. Collins, *J. Am. Chem. Soc. 92*, 5586 (1970)
43) H.J. Emeléus, A.G. McDiarmid, A.G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem. 1*, 194 (1955)
44) A. Haas, M. Vongher,*Z. Anorg. Allg. Chem. 447*, 119 (1978)
45) A. Haas, R. Hitze, *Z. Naturforsch. 36b*, 1069 (1981)
46) H.H. Anderson, *Angew. Chem. 66*, 714 (1954); *J. Org. Chem. 19*, 1296 (1954)
47) C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1950*, 3077
48) B. Martel, N. Duffaut, *C. R. Acad. Sci. Paris (C) 264*, 452 (1962)
49) E.A.V. Ebsworth, R. Taylor, L.A. Woodward, *Trans. Faraday Soc. 55*, 211 (1959)
50) J.E. Drake, B.M. Glavincevski, *Inorg. Synth. 19*, 268 (1979)
51) W.C. Shumb, W.J. Bernard, *J. Am. Chem. Soc. 77*, 862 (1955)
52) J.T. Wong, C.H. Van Dyke, *Inorg. Chem. 6*, 1741 (1967)
53) E.W. Abel, *J. Chem. Soc. 1961*, 4933
54) M. Field, W. Sandermann, O. Glemser, *Chem. Ber. 97*, 620 (1964)
55) M. Schmidt, H. Ruf, *Angew. Chem. 73*, 64 (1961)
56) M. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem. 321*, 270 (1963)
57) J.E. Drake, B.M. Glavincevski, R.T. Hemmings, *Can. J. Chem. 58*, 2161 (1980)
58) C. Glidewell, *J. Chem. Soc. (A) 1971*, 823
59) D.A. Armitage, M.J. Clark, A.W. Sinden, J.N. Wingfield, E.W. Abel, E.J. Louis, *Inorg. Synth. 15*, 207 (1974)
60) G. Champtier, Y.P. Etienne, R. Kulmann, *C. R. Acad. Sci. Paris 234*, 1985 (1952)

61) E.P. Lebedev, D.V. Fridland, V.O. Reikhsfel'd, *Zh. Obshch. Khim., 44*, 294 (1975)
62) L.H. Sommer, J. McLick, *J. Am. Chem. Soc. 89*, 5806 (1967)
63) H.J. Campbell-Ferguson, E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. (A) 1966*, 1508
64) A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc. 76*, 2674 (1954)
65) M. Vongher, *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum (1975)
66) H.F. Angus, S. Craddock, E.A.V. Ebsworth, C. Glidewell, *Inorg. Nucl. Chem. Letters 95*, 717 (1969)
67) S. Craddock, E.A.V. Ebsworth, H.F. Jessep, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972*, 359
68) E. Larson, R.E.J. Marin, *Acta Chem. Scand. 5*, 964 (1951)
69) A. Stock, K. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54*, 740 (1921)
70) E.A.V. Ebsworth, H. Moretto, D.W.H. Rankin, W.J. Savage, *Angew. Chem. 85*, 344 (1973)
71) S. Craddock, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, W.J. Savage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976*, 1661
72) J.E. Drake, C. Riddle, *J. Chem. Soc. (A) 1970*, 3134
73) C.H. Van Dyke, *J. Inorg. Nucl. Chem. 30*, 81 (1968)
74) E.W. Abel, D.A. Armitage, R.P. Bush, *J. Chem. Soc. 1964*, 2455
75) A.G. McDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem. 25*, 1534 (1963)
76) E.W.Abel, D.A. Armitage, R.P. Bush, *J. Chem. Soc. 1964*, 5584
77) H.J. Kutsch, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Ruhr-Universität Bochum (1983)
78) C. Glidewell, *J. Inorg. Nucl. Chem. 31*, 1303 (1969)
79) R.G. Cavell, R.D. Leary, A.J. Tomlinson, *Inorg. Chem. 11*, 2578 (1972)
80) E.W. Abel, A.A. Armitage, *J. Chem. Soc. 1965*, 3045
81) D.E.J. Arnold, J.S. Dryburgh, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972*, 2518
82) S.Craddock, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc. (A) 1969*, 1628
83) M.A. Finch, C.H. Van Dyke, *Inorg. Chem. 14*, 136 (1975)
84) E.P. Lebedev, M.M. Frenkel, V.O. Reikhsfeld'd, D.V. Fridland, *Zh. Obshch. Khim., 47*, 1424 (1977)
85) E.P. Lebedev, M.M. Frenkel, E.N. Korol',*Zh. Obshch. Khim., 47*, 2275 (1977)
86) E.P. Lebedev, M.M. Frenkel, *Zh. Obshch. Khim., 47*, 1510 (1977)
87) M. Hemeke, *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum (1982)
88) C. Glidewell, D.W.H. Rankin, G.M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc. 65*, 1409 (1969)
89) K. Mödritzer, J.R. Van Wazer, *J. Chem. Phys. 42*, 2478 (1965)
90) B.J. Aylett, *J. Inorg. Nucl. Chem. 15*, 87 (1960)

91) J.E. Drake, B.M. Glavinçevski, R. Humphries, R. Majid, *Can. J. Chem. 57*, 3523 (1979)
92) J.E. Drake, B.M. Glavinçevski, R.T. Hemmings, *Can. J. Chem. 58*, 2161 (1980)
93) C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1950*, 3077
94) E.A.V. Ebsworth, J.J. Tuner, *J. Chem. Phys. 37*, 805 (1963)
95) O.W. Steward, O.R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc. 83*, 1916 (1961)
96) K. Mödritzer, *Organomet. Chem. Rev. 1*, 179 (1966)
97) K. Mödritzer, *J. Organometal. Chem. 21*, 315 (1970)
98) K. Mödritzer, *Inorg. Chim. Acta 29*, 249 (1978)
99) K. Mödritzer, J.R. Van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem. 29*, 1851 (1967)
100) K. Mödritzer, J.R. Van Wazer, *J. Organometal. Chem. 6*, 242 (1966)
101) J.R. Van Wazer, K. Mödritzer, *J. Inorg. Nucl. Chem. 26*, 737 (1964)
102) A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52*, 695 (1919)
103) F.C. Withmore, E.W. Pietrusza, L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc. 69*, 2108 (1947)
104) E.A.V. Ebsworth, J.M. Edward, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976*, 1667
105) M.L. Tobe, *Reaktionsmechanismen in der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim Physik Verlag (1976)
106) L.H. Sommer, *Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, N.Y. (1965)
107) R. West, L.S. Wilson, D.L. Powell, *J. Organometal. Chem. 178*, 5 (1979)
108) E.W. Abel, D. Armitage, D.B. Brady, *Trans. Faraday Soc. 62*, 3459 (1966)
109) M. Ouyszchuk, *Can. J. Chem. 39*, 808 (1961)
110) A.N. Egorochkin, S.Ya. Khorshev, *Russ. Chem. Rev. 49*, 820 (1980)
111) R.J.P. Corriu, G. Guerin, *J. Organometal. Chem. 198*, 231 (1980)
112) J.C. Lockhard, *Chem. Rev. 65*, 131 (1965)
113) G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc. 81*, 4815 (1959)
114) J.E. Drake, J. Simson, *Inorg. Chem. 6*, 1984 (1967)
115) R.C. Russ, A.G. McDiarmid, *Angew. Chem. 78*, 391 (1966)
116) J.E. Drake, C. Riddle, *Quart. Rev. 23*, 263 (1970)
117) B.J. Aylett, L.K. Petersen, *J. Chem. Soc. 1965*, 4043
118) B.J. Aylett, J. Emsley, *J. Chem. Soc. (A) 1967*, 1918
119) E.A.V. Ebsworth, C. Glidewell, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A) 1969*, 352
120) A.G. McDiarmid, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 3*, 207 (1961)
121) M.J. Barrow, E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982*, 211
122) K. Mödritzer *J. Organometal. Chem. 21*, 315 (1970)
123) Y.P. Etienne, *Angew. Chem. 67*, 753 (1955)
124) H. Kriegsmann, H. Claus, *Z. Anorg. Allg. Chem. 300*, 210 (1959)
125) L.S. Moody, *US 2567724 (1941)*, Chem. Abs. *47* 7534 (1953)

126) Y.P. Etienne, *Bull. Soc. chim. France 20*, 791 (1953)
127) H.G. Horn, M. Hemcke, *Chemiker-Ztg. 106*, 263 (1982)
128) C. Eaborn, *J. Chem. Soc. 1950*, 3077
129) F. Féher, R. Lüpschen, *Z. Naturforsch. 26b*, 1191 (1971)
130) R. Calas, N. Duffaut, B. Martel, *Bull. Soc. chim. France 1961*, 886
131) J.A. Fostner, E.L. Muetterties, *Inorg. Chem. 5*, 552 (1966)
132) Y.P. Etienne, R. Kullman, *C. R. hebd. Seü1ances Acad. Sci. 234*, 1985 (1952); *235*, 967 (1952)
133) D.J. Panckhurst, C.J. Wilkins, P.W. Craighead, *J. Chem. Soc. 1955*, 3395
134) W.D. Hirsemann, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem. 290*, 292 (1957)
135) *Silizium, Schwefel, Phosphate*, IUPAC Colloquium Münster (2.-6. Sept. 1954); Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim (1955), S. 46-48
136) W. Bussem, H. Fisher, E. Gneuer, *Naturwiss. 23*, 740 (1935)
137) A. Weiss, A. Weiss, *Z. Naturforsch. 7b*, 483 (1951)
138) J. Peters, J. Mandt, M. Meyring, B. Krebs, *Z. Kristallogr. 156*, 90 (1981)
139) R.S. Glass, *J. Organometal. Chem. 61*, 83 (1973)
140) F. Féher, H. Goller, *Z. Naturforsch. 22b*, 1223 (1967)
141) M. Hemeke, *unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum (1983)
142) M. Ribes, J. Olivier-Fourcade, E. Phillippot, M. Macerin, *J. Sol. State Chem. 8*, 195 (1973)
143) O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41*, 3738 (1908)
144) R. Hitze, *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum (1980)
145) A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50*, 1739 (1917)
146) A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52B*, 695 (1919)
147) A. Stock, F. Zeidler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56B*, 986 (1926)
148) R.C. Fort, R.P. van Schlayer, *Chem. Rev. 64*, 277 (1964)
149) K. Olson, H. Boeckstrom, R. Engwall, *Ark. Kemi 26*, 219 (1966)
150) K. Olson, *Ark. Kemi 26*, 435 (1967)
151) R. Mecke, H. Spiesecke,*Chem. Ber. 88*, 1997 (1955)
152) R. Mecke, H. Spiesecke,*J. Chem. Phys. 25*, 577 (1956)
153) A. Fredga, K. Olson, *Ark. Kemi 9*, 163 (1959)
154) K. Anderson, E. Lindquist, *Ark. Kemi*, *9*, 169 (1959)
155) H.G. Horn, H.C. Marsmann, *Makromol. Chem. 162*, 225 (1972)
156) G. Engelhard, M. Mägi, E. Lippmaa, *J. Organometal. Chem. 54*, 115 (1973)
157) H. Jancke, G. Engelhard, M. Mägi, E. Lippmaa, *Z. Chem. 13*, 393 (1973)
158) G. Engelhard, *Z. Chem. 14*, 109 (1974)
159) H.C. Marsmann, *Z. Naturforsch. 29b*, 495 (1974)
160) R.K. Harris, B.J. Kimber, *J. Magn. Res. 17*, 179 (1975)
161) R.K. Harris, B.J. Kimber, *Org. Magn. Reson. 7*, 460 (1975)
162) G.C. Levy, *J. Am. Chem. Soc. 95*, 3445 (1973)

163) G.C. Levy, *J. Magn. Res. 8*, 399 (1972)
164) M.L. Martin, J.J. Delpuech, G.J. Martin, *Practical NMR-Spectroscopy*, 1. Aufl., Heyden London, S. 23
165) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 233
166) H.C. Marsmann, *^{29}Si-NMR-Spectroscopic-Results*. In: NMR 17, Basic Principles and Progress, ed. by P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
167) G.C. Levy, *J. Magn. Res. 10*, 231 (1973)
168) R. Freemann, H.D.W. Hill, R. Kaptein, *J. Magn. Res. 7*, 327 (1972)
169) W.E. Schklower, Yu.T. Strutschkow, L.E. Guselnikov, W.W. Walkowa, W.G. Awakyan, *Z. Anorg. Allg. Chem. 501*, 153 (1983)
170) L. Padzdernick, F. Brisse, R. Rivest, *Acta Crytallogr. B33*, 1780 (1977)
171) C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell, D.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc. 96*, 5375 (1974)
172) G. Engelhard, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa, M. Mägi, *Org. Magn. Reson. 5*, 561 (1973)
173) J. Schraml, *Org. Magn. Reson. 7*, 379 (1975)
174) J. Schraml, *J. Organometal. Chem. 178*, 53 (1979)
175) G. Engelhard, *Z. Chem. 17*, 376 (1977)
176) H. Söllradl, E. Hengge, *J. Organometal. Chem. 243*, 257 (1983)
177) H. Siebert, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966
178) D.F. Ball, M.J. Buttler, D.C. McKean, *Spectrochim. Acta 21A*, 451 (1965)
179) C. Newmann, J.K. O'Loane, S.R. Pole, M.K. Wilsen, *J. Phys. Chem. 25*, 855 (1956)
180) B.J. Aylett, *Advan. Inorg. and Radiochem. 7*, 249 (1973)
181) E.A.V. Ebsworth, R. Taylor, L.A. Woodward, *Trans. Faraday Soc. 55*, 211 (1959)
182) H. Bürger, U. Götze, W. Sawodny, *Spectrochim. Acta 24A*, 2003 (1968)
183) A. Müller, R. Kebabcioglu, B. Krebs, O. Glemser, *Z. Phys. Chem. 53*, 93 (1968)
184) D.H. Christensen, O.F. Nielsen, *J. Mol. Spektr. 27*, 489 (1968)
185) A.Ya. Yakubovich, G.V. Motsarev, *Zh. Obshch. Khim., J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 23*, 412 (1953)
186) R.A. Benkeser, H. Landesmann, D.J. Foster, *J. Am. Chem. Soc. 74*, 648 (1952)
187) G. Schott, R. Nagel, *J. Prakt. Chem. 34*, 158 (1966)
188) H.H. Reynolds, L.A. Bigelow, C.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc. 51*, 3067 (1929)
189) E.A.V. Ebsworth, J.J. Tuner, *J. Phys. Chem. 67*, 805 (1963)
190) A. Stock, K. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54*, 740 (1921)

191) B.J. Aylett, J.A. Ellis, *J. Chem. Soc. 1960*, 3415
192) H.J. Campbell-Ferguson, E.A.V. Ebsworth, *J. Phys. Chem. 71*, 723 (1967)
193) W.C. Schumb, R.C. Young, *J. Am. Chem. Soc. 52*, 1464 (1930)
194) D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York 1969
195) Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Berlin, Heidelberg, New York 1976

Anhang

Röntgenstrukturanalyse und Darstellung der Molekülstruktur des $(HSi)_4S_6$*

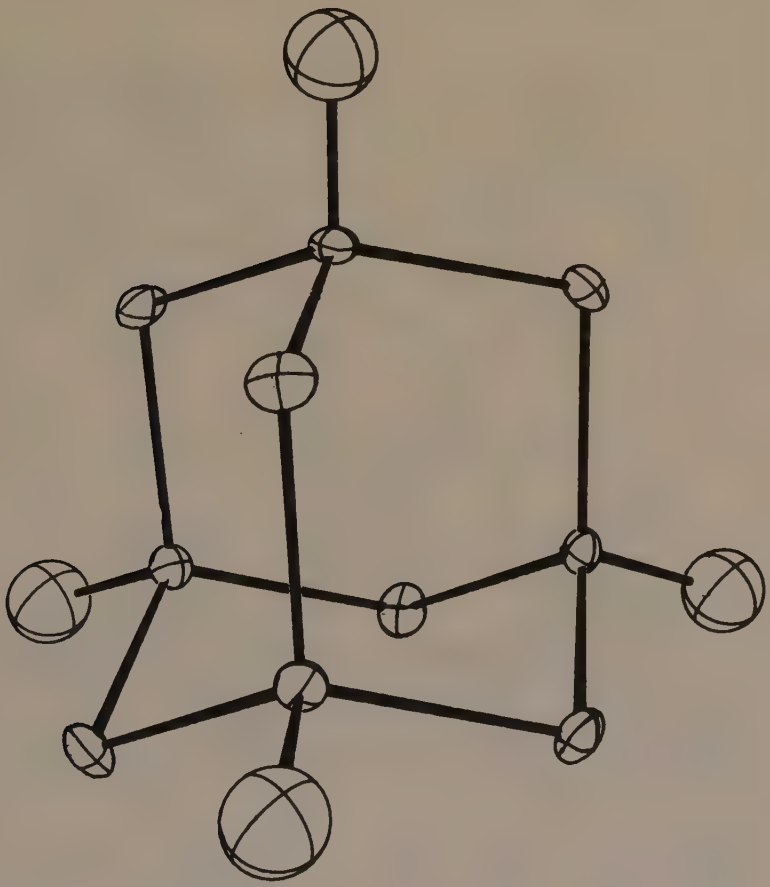


Abb.1 Struktur von $(HSi)_4S_6$

* Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse und die Berechnungen danke ich *Herrn Prof. Dr. Krüger* und seinen Mitarbeitern im Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Abteilung Röntgenstrukturanalyse, Mülheim (Ruhr).

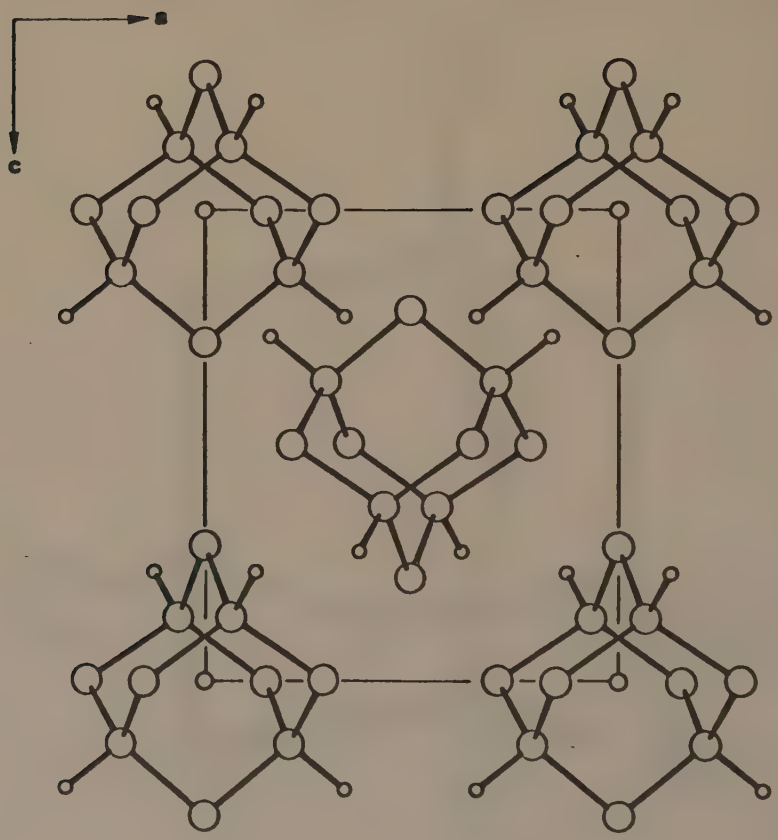


Abb. 2 Packungsdiagramm von $(HSi)_4S_6$. Projektion auf a,c, entlang -b.

Tab. 1 Daten zur Kristallstrukturanalyse

a = b	= 7,743(1) Å
c	= 8,792(1) Å
$\alpha = \beta = \gamma$	= 90°
V	= 527,14 $Å^3$
d_c	= 1,945 gcm^{-3}
μ_{Cu}	= 158,38 cm^{-1}, Absorp. Korrektur
Z	= 2

Raumgruppe : $P\bar{4}2_1c$
gemessene Reflexe : 4548
gemittelte, beobachtete Reflexe: 552 [$I \geq 2\sigma(I)$]
verfeinerte Parameter: 28
R = 0,034
R_w = 0,034
max. Restelektronendichte: 0,85 $eÅ^{-3}$
Meßtemperatur: 21°C
Strahlung : Cu-K_α, 1,54178 Å
Scan : $\Omega - 2\Theta$
Θ-Bereich : 1 – 76°

Tab. 2 Bindungsabstände in Å mit Standardabweichungen

S1	– Si	2,137(1)	S1	– Si^*	2,133(1)
$S1^*$	– Si^*	2,137(1)	$S1^*$	– Si^{**}	2,133(1)
$S1^{**}$	– Si^{**}	2,137(1)	$S1^{**}$	– Si^{***}	2,133(1)
$S1^{***}$	– Si^{***}	2.137(1)	$S1^{***}$	– Si	2,133(1)
S2	– Si	2,134(1)	Si	– H	1,42(5)

Tab. 3 Bindungswinkel in Grad mit Standardabweichungen

Si	– S1	– Si	102,2(1)	Si	– S2	– Si	103,0(1)
S1	– Si	– S1	113,2(1)	S2	– Si	– H	105(2)
S1	– Si	– S2	113,0(1)	$S1^{***}$	– Si	– S2	112,0(1)
$S1^*$	– Si^*	– $S2^*$	113,0(1)	S1	– Si^*	– $S2^*$	112,0(1)
$S1^{**}$	– Si^{**}	– S2	113,0(1)	$S1^*$	– Si^{**}	– S2	112,0(1)
$S1^{***}$	– Si^{***}	– $S2^*$	113,0(1)	$S1^{**}$	– Si^{***}	– $S2^*$	112,0(1)
S1	– Si	– H	111(2)	$S1^{***}$	– Si	– H	102(2)
$S1^*$	– Si^*	– H	111(2)	S1	– Si^*	– H	102(2)
$S1^{**}$	– Si^{**}	– H	111(2)	$S1^*$	– Si^{**}	– H	102(2)
$S1^{***}$	– Si^{***}	– H	111(2)	$S1^{**}$	– Si^{***}	– H	102(2)

Tab. 4 Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	X	Y	Z
S1	0,2893(1)	0,1493(1)	-0,0019(1)
S2	0,0000	0,0000	0,2840(1)
Si	0,2057(1)	-0,0645(1)	0,1329(1)
H	0,340(7)	-0,124(7)	0,228(6)

	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
S1	0,011	0,019	0,020	-0,005	-0,001	0,002
S2	0,016	0,021	0,009	0,002	0,000	0,000
Si	0,010	0,014	0,012	0,002	-0,002	0,001
H	0,051					

Lebenslauf

Name:	Reiner Hitze
Geburtstag, Geburtsort:	18.11.1956 in Hamburg
Vater:	Rudolf Hitze, Diplom-Ingenieur für Elektrotechnik
Mutter:	Ruth Hitze, geb. Freber

Ausbildung:

1963 – 1966	Katholische Volksschule Overbergschule in Arnsberg 2 (Westfalen)
1966 – 1975	Städtisches Gymnasium in Arnsberg 2
1975	Allgemeine Huchschulreife
WS 1975/1976	Aufnahme des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
WS 1977	Diplom-Vorprüfung
01.12.1980	Abschluß der Diplom-Hauptprüfung
01.01.1981	Beginn der Dissertation

ISBN 3-924517-02-9